131

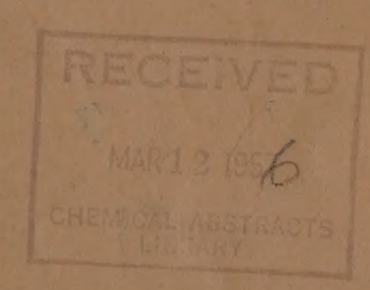
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Done



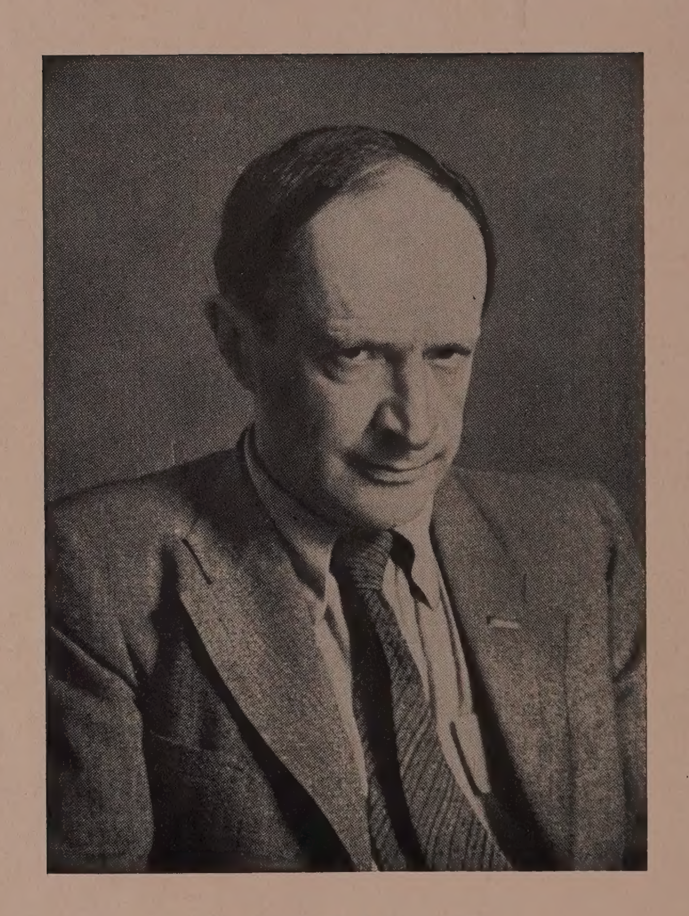
№ 6

НОЯБРЬ–ДЕКАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1955

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14
Отделение химических наук



АЛЕКСАНДР НАУМОВИЧ
ФРУМКИН

Глубокоуважаемый Александр Наумович!

Отделение химических наук Академии наук СССР и редакция журнала «Известия Академии наук, Отделение химических наук» поздравляют Вас в день Вашего шестидесятилетия со дня рождения и сорокалетия научной деятельности.

Ваши многосторонние исследования в области физико-химии и особенно в области электрохимии являются большим вкладом в науку.

Желаем вам, Александр Наумович, здоровья и дальнейших творческих успехов.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР

РЕДАКЦИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК,
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

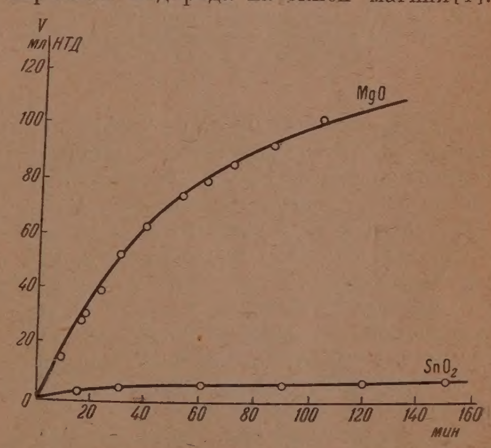
1955, № 6

Г. М. ЖАБРОВА и Е. А. ФОКИНА

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ВВЕДЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Для понимания закономерностей действия добавок на катализаторы ɪредставляет интерес выяснить характер распределения добавок на поɪерхности и в объеме катализатора и возможность взаимодействия добаɪок с основным материалом катализатора. Представлялось вероятным, ɪто изменение метода введения добавки в катализатор может привести ɪ изменению распределения добавок в катализаторе и оказать существенное влияние на его каталитические свойства.

В качестве модельной реакции окислительно-восстановительного типа ɪыло использовано разложение перекиси водорода на окиси магния[1]. ɪоследняя в чистом виде обɪадала умеренной каталитиɪеской активностью, что обɪегчало обнаружение полоɪительного действия добавок. ɪ качестве добавки вводиɪась двуокись олова, коɪорая в чистом виде харакɪеризовалась ничтожной каɪалитической активностью. ɪсследование скорости разɪожения перекиси водорода ɪроводилось газометрически. ɪетодика измерения была ɪналогична описанной раɪее [1].



Фиг. 1. Кинетические кривые разложения перекиси водорода на окиси магния и двуокиси олова (температура реакции 45°)

На фиг. 1 представлены ɪинетические кривые разлоɪения перекиси водорода на ɪистой окиси магния и чисɪой двуокиси олова. Как ɪледует из рисунка, активɪость последней примерно в 35—40 раз меньше активности окиси магния. ɪаким образом, простым суммированием активностей обоих окислов можɪо было пренебречь, учитывая, что двуокись олова вводилась в окись ɪагния в небольших количествах (от 0,01 до 6,4%).

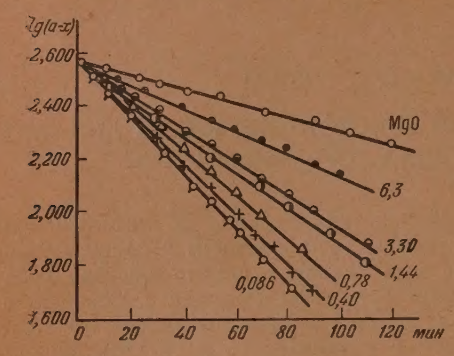
Для введения двуокиси олова в окись магния были использованы следующие три ɪетода:

1. Нанесение пропиткой на готовую окись магния из растворов тетрафенилолова. ɪля этого окись магния пропитывалась его растворами различной концентрации хлоɪоформе. Затем препараты подвергались сушке при 100—120° и прокаливанию при ɪ00° в течение 1 часа в кварцевом сосуде в атмосфере воздуха. При пиролизе тетраɪенилолова происходит его распад на олово и фенильные радикалы с окислением обраɪующегося атомарного олова в присутствии кислорода воздуха в двуокись олова ɪерия 1-м).

2. Нанесение пропиткой на готовую окись магния из растворов четыреххлористого ɪлова. Окись магния пропитывалась водными растворами четыреххлористого олова

различной концентрации. Затем к полученной пастообразной массе добавлялось стехиометрическое количество 20%-ного раствора карбоната натрия. Приготовленные таким образом образцы катализаторов промывались, сушились и прокаливались при 450° в течение 4 час. в кварцевом сосуде в атмосфере воздуха (серия 2-н).

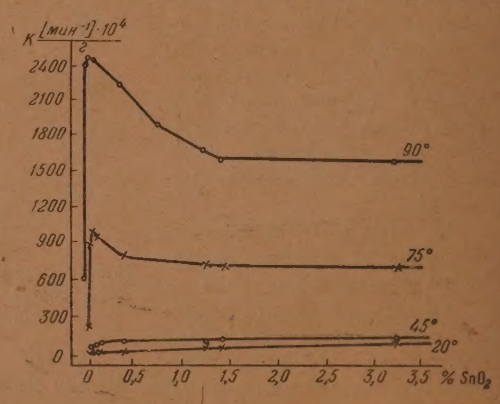
3. Совместное осаждение солей магния и олова раствором соды в виде основных карбонатов с последующей промывкой, сушкой и прокаливанием при 450° (серия 3-с). Контроль за количеством введенной двуокиси олова осуществлялся полярографически и спектрально-аналитически.



Фиг. 2. Кинетические кривые разложения перекиси водорода, выраженные согласно закону первого порядка для серии образцов 1-м. Реакция разложения проводилась при 90°. Цифры у кривых обозначают содержание двуокиси олова в процентах

Для изучения каталитических свойств образцов окиси магния с введенными добавками двуокиси олова необходимо было выбрать метод определения относительной активности исследуемых образцов. Было установлено, что временный ход реакции разложения перекиси водорода удовлетворительно описывается уравнением первого порядка. Соответственно константы скорости служили мерой активности катализатора. Погрешность в определении константы скорости составляла 5%.

Представляет интерес отметить, что увеличение количества добавки двуокиси олова от 0,046 до 6,3 вес. % не приводило к изменению кинетического закона (первого порядка), а изменяло только значения константы скорости. Этот факт подтверждается прямыми фиг. 2, выражающими зависимость логарифма непрореагировавшего количества перекиси водорода от времени.

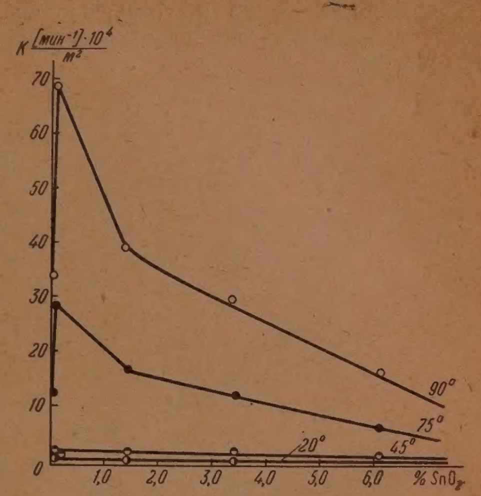


Фиг. 3а. Зависимость активности образцов катализаторов серии 1-м от содержания добавки двуокиси олова. Цифры на кривых обозначают температуру реакции

Изучение зависимости активности катализаторов от содержания добавки двуокиси олова показало, что на характер этой зависимости влияет температура реакции. Как видно из фиг. 3а, с изменением температуры реакции от 90 до 20° изменяется характер кривых, выражающих зависимость активности катализатора от содержания добавки. Так, при 90° наблюдается максимум при содержании добавки, равной 0,086%, причем отношение активности в точке максимума к активности для чистой окиси магния равно 4,1. При 75° наблюдается максимум при том же содержании двуокиси олова, но в этих условиях действие этой добавки несколько меньше, чем при 90°.

При дальнейшем снижении температуры реакции до 45° наблюдается сдвиг точки максимума с 0,086 до 0,40%, причем отношение активности данного образца катализатора к активности чистой окиси магния равно 2,1. Наконец, при еще более низких температурах реакции (20 и 5°)

максимум исчезает, и, начиная с самых малых количеств добавки, наблюдается понижение активности по сравнению с активностью чистой окиси магния. При снижении температуры каталитической реакции также имеет место трансформирование (уплощение) кривых, характеризующих зависимость удельной активности катализатора от содержания добавки (фиг. 3б).



Фиг. 3б. Зависимость удельной активности тех же образцов от содержания добавки двуокиси олова

Это свидетельствует о различии в величинах энергии активации реакции на образцах чистой окиси магния и окиси магния с введенными добавками двуокиси олова. Сводка данных по величинам энергии активации и предэкспоненциального множителя приведена в табл. 1. Погрешность определения энергии активации составляла $\pm 0{,}5$ ккал/моль.

Как следует из данных табл. 1, существенное изменение энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя вызывается первыми весьма малыми добавками двуокиси олова. Далее в интервале добавок от 0,40 до 3,30 изменения энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя близки к точности эксперимента. При больших содержаниях двуокиси олова наблюдается некоторое снижение обеих величин. Значения величин предэкспоненциального множителя изменялись симбатно с величинами энергии активации. Отметим, что симбатное изменение E и $\lg K_0$ с увеличением содержания добавок в окисных катализаторах по отношению к высокотемпературной реакции окисления изооктана наблюдали Тодес и Марголис [2] и Марголис и Крылов [3]. Более резкая зависимость активности образцов катализатора от содержания добавки двуокиси олова при более высоких температурах дает основание полагать, что двуокись олова является модифицирующей добавкой [4, 5].

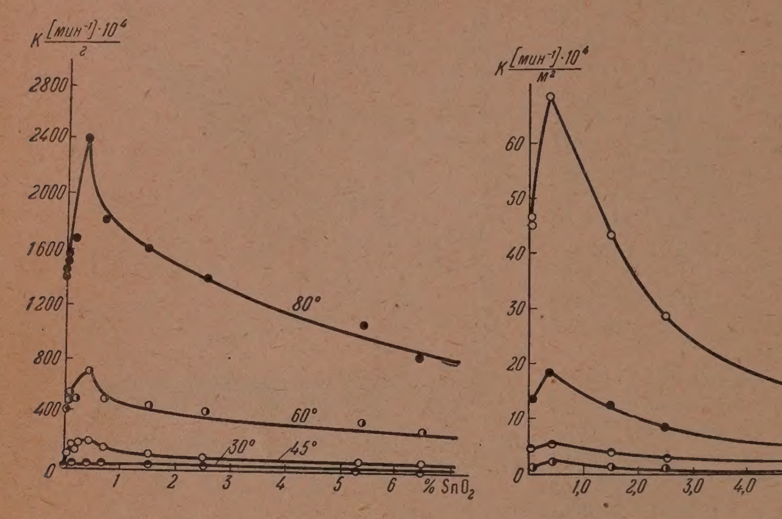
Таблица 1

Зависимость энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя от содержания добавки двуокиси олова в окиси магния (серия образцов 1-м)

Содержание SnO_2 в %	E в ккал/моль	$\lg K_0$
Нет	13,0	6,6
0,046	17,5	9,7
0,086	18,0	10,2
0,095	17,5	9,7
0,40	17,5	9,6
0,78	17,0	9,5
1,20	17,5	9,6
1,44	17,0	9,4
3,30	17,0	9,4
6,30	16,5	9,0

Для препаратов серии 2-н в несколько ослабленном виде наблюдаются те же закономерности. В точке экстремума (0,4% SnO_2) при 80° отношение активности модифицированного образца катализатора к активности чистой окиси магния равно 1,7. С понижением температуры реакции это соотношение уменьшается (фиг. 4а). Как и в предыдущем случае, наблюдаемое изменение формы кривых: каталитическая активность — содержание добавки — вызывается различием в величинах энергии активации и предэкспоненциального множителя для реакции на образцах чистой окиси магния и окиси магния с различным содержанием двуокиси олова. Диапа-

зон изменений здесь несколько меньше, чем для серии 1-м, энергия активации изменяется от 14,0 до 16,5 ккал/моль и логарифм предэкспоненциального множителя от 7,7 до 9,8. Таким образом, при введении добавки двуокиси олова в готовую окись магния как из органического, так и из неорганического соединения олова наблюдаются сходные закономерности.



Фиг. 4а. Зависимость активности образцов катализаторов серии 2-н от содержания добавки двуокиси олова (при различных температурах реакции)

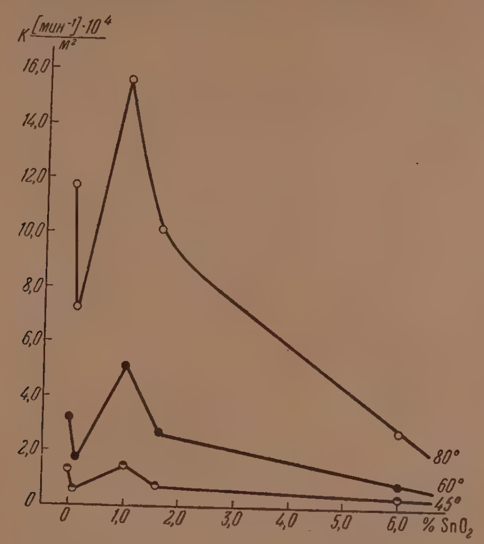
Фиг. 4б. Зависимость удельной активности тех же образцов от содержания добавки двуокиси олова

В противоположность методам нанесения добавки на готовый катализатор метод совместного осаждения солей магния и олова (серия 3-с) приводит к появлению другой закономерности, характеризующейся зависимостью активности катализаторов от содержания добавки в виде сложной кривой с минимумом каталитической активности, соответствующим содержанию 0,02% SnO_2, и максимумом, соответствующим 1,0% SnO_2 (фиг. 5). Однако увеличение активности в точке максимума по сравнению с чистой окисью здесь незначительно (отношение констант при 80° равно 1,3). Отметим, что вид кривой, характеризующей зависимость константы скорости от содержания модифицирующей добавки, изображенный на фиг. 5, аналогичен виду зависимости константы скорости процесса разложения перекиси водорода на платинированной платине при обработке ее контактным ядом — трехокисью мышьяка, наблюдавшейся Шлыгиным [6]. Элемент [7], исследуя влияние добавок окиси алюминия и азотной кислоты к окиси никеля на примере окислительных реакций, также наблюдала сложную зависимость активности катализатора от содержания добавок с минимумом и максимумом каталитической активности.

Возвращаясь к обсуждению полученных нами данных, следует указать, что и для этой серии катализаторов наблюдается изменение в небольших пределах энергии активации и предэкспоненциального множителя в зависимости от количества введенной добавки. Так, для образца чистой окиси магния и окиси магния, содержащей 6% двуокиси олова, величина энергии активации равна 14,0 ккал/моль, для образца окиси магния с 1,0%-ным содержанием — $E = 16,0$ ккал/моль.

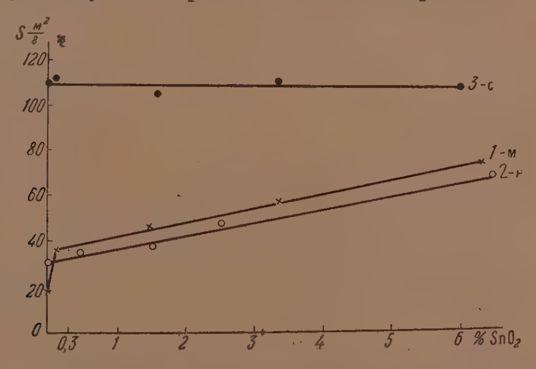
Для уточнения характера действия модифицирующей добавки и зависимости его от метода введения добавки, наряду с каталитическими

свойствами образцов катализаторов, для тех же образцов изучались их адсорбционные свойства (вид изотермы адсорбции по азоту и нормальному гептану, величина удельной поверхности и т. д.). При этом было установлено [7], что нанесение двуокиси олова на готовую окись магния



Фиг. 5. Зависимость активности образцов катализаторов серии 3-с от содержания двуокиси олова в окиси магния (при различных температурах реакции)

(образцы серии 1-м и 2-н) приводит к резкому увеличению удельной поверхности образцов, в то время как введение этой же добавки в окись магния методом совместного осаждения (образцы серии 3-с) практически не влияет на удельную поверхность катализатора.

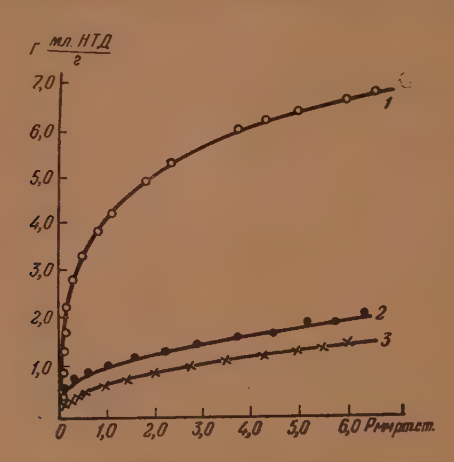


Фиг. 6. Зависимость удельной поверхности катализаторов (определенной по адсорбции н.гептана) от содержания добавки двуокиси олова при различных методах ее введения

Зависимость величины удельной поверхности образцов катализаторов всех трех серий от содержания добавки двуокиси олова графически представлена на фиг. 6. Как показано на рисунке, введение небольших количеств двуокиси олова приводит к значительному увеличению удельной поверхности катализатора (особенно резко этот эффект выражен для

образцов серии 1-м), а введение 6,3% SnO_2 вызывает увеличение удельной поверхности в 4 раза (для образцов серии 1-м) и в 2 раза (для образцов серии 2-н).

Это увеличение ни в коей мере нельзя объяснить простым суммированием удельных поверхностей катализатора и добавки, так как адсорбционные измерения, проведенные по азоту на образцах чистой окиси магния, MgO-катализатора, содержащего 6,4% двуокиси олова, и механической смеси окиси магния с 6,4% двуокиси олова, показали, что изотерма

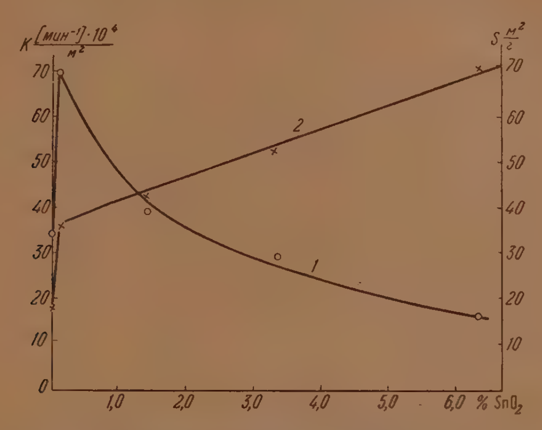


Фиг. 7. Изотермы адсорбции азота при —183°: *1* — образец окиси магния, содержащей 6,4% двуокиси олова (серия 2-н); *2* — смесь окиси магния и 6,0% двуокиси олова; *3* — чистая окись магния

адсорбции на смеси расположена близко к изотерме адсорбции на чистой окиси магния (фиг. 7). Заметим также, что элементарный расчет показывает, что для допущения возможности простого суммирования пришлось бы предположить, что нанесенная на окись магния двуокись олова обладает физически нереальной удельной поверхностью (более 1000 м²/г). Все эти соображения, подкрепленные измерением структуры пор изученных катализаторов, привели нас к выводу [7], что при введении двуокиси олова пропиткой готовой окиси магния, повидимому, происходит образование поверхностного соединения двуокиси олова с окисью магния, приводящего к разрыхлению поверхности окиси магния. В то же время введение добавки двуокиси олова в окись магния методом совместного осаждения приводит к распределению добавки, преимущественно, внутри микрозерен катализатора.

На фиг. 8 изображена зависимость удельной активности (выраженной в константе мономолекулярного распада перекиси водорода, деленной на удельную поверхность катализатора) от содержания добавки двуокиси олова в MgO-катализаторе. На той же фигуре изображена зависимость удельной поверхности катализаторов от содержания добавки двуокиси олова, выражающаяся кривой с возрастающей ветвью, переходящей в более пологую часть кривой. Область перехода от резкого возрастания удельной поверхности к более пологому ходу лежит близко к области оптимума каталитической активности на кривой модифицирования. Отсюда возникает предположение об изменении химического состава поверхности катализатора в области оптимума каталитической активности, приводящей, повидимому, к образованию особого рода поверхностного соединения

двуокиси олова с окисью магния (возможно, типа станната), разрыхляющего поверхность окиси магния. По мере увеличения содержания двуокиси олова в MgO-катализаторе, очевидно, происходит образование на поверхности отдельных участков тонкодисперсной двуокиси олова, приводящей к частичной блокировке поверхности. Это изменение поверхности катализатора соответствует пологой части кривой изменения удельной поверхности и сопровождается падением каталитической



Фиг. 8. Зависимость удельной активности (*1*) и величины удельной поверхности образцов окиси магния, серии 1-м (*2*) от содержания двуокиси олова

активности. Можно предположить, что при дальнейшем увеличении содержания двуокиси олова произойдет более полная блокировка поверхности окиси магния слоем тонкодисперсной двуокиси олова. Так как каталитическая активность двуокиси олова много меньше активности окиси магния, то такая блокировка должна привести к значительному уменьшению каталитической активности образца окиси магния с большим содержанием двуокиси олова, что мы и наблюдали для образца катализатора с 20%-ным содержанием SnO_2. Отметим при этом, что, только начиная с содержания 3% двуокиси олова, на рентгенограммах образцов (серий 1-м и 2-н) появляются линии двуокиси олова.

Иная картина наблюдается при введении добавки двуокиси олова методом совместного осаждения. Независимость удельной поверхности образцов катализатора от содержания двуокиси олова дает основание полагать, что в этом случае двуокись олова преимущественно находится внутри микрозерен катализатора и только какая-то небольшая часть ее выходит на поверхность катализатора. В соответствии с этим содержание двуокиси олова в точке максимума (1%) намного превышает содержание его в точках максимума на кривых модифицирования для образцов катализаторов серий 1-м и 2-н (0,086 и 0,4%). Очевидно, при более значительных содержаниях двуокиси олова в данном случае не происходит образования тонко дисперсной пленки двуокиси олова на поверхности катализатора, о чем свидетельствуют рентгенограммы образцов, дающие указание о наличии слабых линий SnO_2, только начиная с содержания ее, равного 6,0%. Надо полагать, что и здесь имеет место образование станната магния, находящегося, наряду с двуокисью олова, внутри микрозерен катализатора. Однако здесь мы, очевидно, имеем дело со сложным случаем модифицирования, заслуживающим более подробного изучения.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что для изученной каталитической системы метод введения добавки оказывает зна-

чительное влияние на свойства катализатора и на характер действия добавки. Метод введения добавки нанесением на готовый катализатор, осуществленный в нашем случае пропиткой окиси магния органическим и неорганческим соединениями олова, с последующим пиролизом, приводит, повидимому, к образованию поверхностных соединений катализатора с добавкой, к разрыхлению катализатора и его модифицированию. Обращаясь к классификации добавок к катализаторам, предложенной Рогинским [4], можно предположить, что двуокись олова является при данном методе введения одновременно модифицирующей и структурообразующей добавкой.

В противоположность вышеупомянутым методам, метод совместного осаждения приводит к резко отличному характеру распределения двуокиси олова в окиси магния (в основном, внутри микрозерен катализатора). В этом случае резко изменяется и тип действия добавки, что характеризуется сложной кривой зависимости активности катализатора от содержания двуокиси олова с максимумом и минимумом.

В заключение следует заметить, что до сих пор большинство исследователей считало, что химический состав катализатора и добавки однозначно определяет характер действия каталитической системы. Из данных, приведенных в настоящем исследовании, очевидно, что при одном и том же содержании добавки в катализаторе характер ее действия, а также, повидимому, концентрация на поверхности катализатора могут существенно изменяться при изменении метода введения добавки. Вероятно, влияние метода введения добавки на каталитические и адсорбционные свойства контактов не ограничивается изученной нами частной системой, а является фактором, который следует учитывать при работе и с другими каталитическими системами.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы каталитические и адсорбционные свойства образцов окиси магния с добавками двуокиси олова, введенными в количествах от 0,01 до 6,4% различными методами: нанесением на готовую окись магния из органических и неорганических соединений олова и совместным осаждением.

2. Показано, что введение в окись магния добавок двуокиси олова пропиткой из тетрафенилолова и четыреххлористого олова вызывает модифицирование MgO-катализатора по отношению к разложению перекиси водорода. Основной эффект обусловливается уже самыми малыми количествами двуокиси олова. С понижением температуры каталитического процесса от 90 до 5° наблюдается трансформирование кривых модифицирования, приводящее к их уплощению.

3. Зависимость активности образцов катализаторов, полученных методом совместного осаждения солей магния и олова, от содержания двуокиси олова характеризуется кривой с минимумом и максимумом. Минимум каталитической активности соответствует содержанию двуокиси олова, равному 0,02%, максимум — 1%.

4. Изменение метода введения добавки, наряду с изменением каталитических свойств, приводит, как это было нами показано ранее, к резкому изменению и адсорбционных свойств образцов катализаторов. При введении двуокиси олова в готовую окись магния адсорбционная способность и удельная поверхность образцов катализаторов растут с увеличением содержания добавки. При введении двуокиси олова в окись магния соосаждением адсорбционные свойства и удельная поверхность образцов катализаторов практически не изменяются при увеличении содержания добавки.

5. На основании сопоставления каталитических и адсорбционных свойств изученных катализаторов выдвинуто предположение о двух ра-

личных типах внедрения добавок двуокиси олова в окись магния и о различном характере их действия в зависимости от метода введения.

Авторы выражают благодарность С. З. Рогинскому за постоянный интерес и внимание к данной работе и М. Я. Кушнереву за проведение рентгеноструктурных измерений

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
9.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, ЖОХ, 24, 10 (1954).
2. О. М. Тодес, Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, ОХН; 1947, № 5, 443.
3. Л. Я. Марголис и О. В. Крылов, ЖОХ, 20, 1991 (1950).
4. С. З. Рогинский, ДАН 87, 1013 (1952).
5. Г. М. Жаброва, Усп. хим. 20, 450 (1951).
6. А. И. Шлыгин, Докторская диссертация ИФХ АН СССР Каз. ГУ им. Кирова, 1947.
7. Н. И. Элемент, Кандидатская диссертация, Московский институт химического машиностроения, 1948.
8. Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, ЖФХ, 29, вып. 3, 558 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

Н. А. ТОРОПОВ и А. И. БОЙКОВА

О ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ АЛЮМОФЕРРИТОВ КАЛЬЦИЯ

Твердые растворы алюмоферритов кальция образуются в трехкомпонентной системе $CaO — Al_2O_3 — Fe_2O_3$ при взаимном растворении $2CaO \cdot Fe_2O_3$ и $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ и, повидимому, незначительного количества окиси кальция.

Первые исследователи системы $CaO — Al_2O_3 — Fe_2O_3$ Ганзен, Браунмиллер и Богг [1] установили в зоне составов с высоким содержанием окиси кальция образование только одного тройного соединения $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Четырехкальциевый алюмоферрит характеризуется высокими показателями светопреломления $N_g = 2{,}08_{(Na)}$, $N_p = 1,\ 96_{(Na)}$, плеохроирует от темнокоричневых до светлокоричневых тонов. $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ и соединения, поля устойчивости которых в трехкомпонентной системе граничат с полем устойчивости алюмоферритов кальция, а именно, $3CaO \cdot Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, CaO, являются существенными составными частями клинкера. Очевидно, вся система в целом и особенно в части, прилегающей к полю окиси кальция, представляет значительный интерес для изучения структуры цементного клинкера. Особое внимание обращено прежде всего на исследование ферритов и алюмоферритов. Это обусловлено следующими обстоятельствами. Ли и Паркеру [2], Гуттману и Гилле [3] при исследовании синтетических алюмоферритов кальция и алюмоферритов производственных клинкеров удалось получить кристаллы их с более низкими показателями светопреломления, чем у $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Это может происходить по причине растворения в алюмоферритах соединений с более низкими показателями светопреломления — алюминатов. Кроме того, другой очень важный факт подтверждал правильность последнего предположения. При кристаллооптическом исследовании клинкеров было обнаружено несоответствие между фактически наблюдаемыми и рассчитанными (на основе химического анализа) количествами алюминатов кальция. Рассчитанное количество алюминатов всегда было больше фактического.

Одной из первых работ по изучению твердых растворов алюмоферритов кальция явилось исследование Тороповым, Мерковым и Шишаковым [4] бинарной системы $5CaO \cdot 3Al_2O_3 — 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Система была изучена кристаллооптическим и рентгенографическим методами. Образование твердых растворов подтвердилось непрерывным понижением показателей преломления алюмоферритов. Авторы установили, что максимальное количество $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, растворенного в $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, составляет 35 вес. %. Формула алюмоферрита кальция, состоящего из 35 вес. % $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ и 65 вес. % $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, имела вид: $43CaO \cdot 16Al_2O_3 \cdot 7Fe_2O_3$. Если в $4CaO \cdot Al_2 \cdot Fe_2O_3$ окиси железа 32,8 вес. %, то в этом алюмоферрите — 21,7 вес. %. Алюмоферрит кальция этого состава имеет показатели светопреломления $N_g = 1{,}93$, $N_p = 1{,}87$. Существование твердых растворов было подтверждено авторами рентгенографически.

Почти одновременно с этой работой на существование твердых растворов между $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ и $4CaO_3 \cdot Al_2O \cdot Fe_2O_3$ указывал Мак-Меди [5], пришедший к выводу, что в $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ растворяется

только 5 вес. % $5CaO \cdot 3Al_2O_3$. Согласно же Ямауши [6], возможно существование гомогенного твердого раствора состава $6{,}2CaO \cdot 2{,}2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (окиси железа 21,8 вес. %). Ньюмен [7] определял теплоты растворения серии твердых растворов алюмоферритов и установил, что они располагаются вдоль прямой линии в зависимости от состава.

Данные исследования Торопова, Меркова, Шишакова неоднократно подвергались критике, вплоть до 1946 г., когда Швайзе [8] подтвердил правильность результатов упомянутых исследователей [4]. Согласно данным Швайзе, непрерывный ряд твердых растворов простирается до состава $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (окиси железа 22,8 вес. %) или $42CaO \cdot 14Al_2O_3 \cdot 7Fe_2O_3$. Если сравнить эту формулу с формулой $43CaO \cdot 16Al_2O_3 \cdot 7Fe_2O_3$, данной авторами работы 1937 г., то большого несоответствия между ними не обнаружится. Кроме того, последняя формула значительно ближе к составу алюмоферрита с максимальным содержанием алюмината в твердом растворе (так называемом предельном твердом растворе). Действительно, предельный твердый раствор по Швайзе содержит 22,8 вес. % Fe_2O_3, по Торопову, Меркову и Шишакову — 21,7 вес. %.

Таким образом, состав, предложенный Швайзе в качестве конечного члена серии твердых растворов, является только грубым приближением предельного состава твердых растворов. Это еще более очевидно, если обратиться к работам итальянских исследователей. Так, Мальквори [9], Чирилли, Бурдес [10], изучая рентгенографически твердые растворы алюмоферритов, пришли к заключению, что гомогенный твердый раствор можно получить при содержании 20—21% Fe_2O_3. Мальквори [9] предложил формулу алюмоферрита с максимальным содержанием алюмината в виде $6CaO \cdot 2{,}1Al_2O_3 \cdot 0{,}9Fe_2O_3$ (Fe_2O_3 — 20,7 вес. %).

Следует отметить оригинальность методики исследования алюмоферритов, примененной Чирилли и Бризи [11]. Они, используя магнитные свойства алюмоферритов, измеряли их магнитную восприимчивость. Авторы установили, что магнитная восприимчивость этих веществ увеличивается с увеличением глиноземного модуля, принимая некоторую постоянную величину с момента, когда молярное отношение Al_2O_3/Fe_2O_3 достигает значения, равного 2. Перегиб кривой наблюдается в точке состава $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Что касается точности этого метода, то нам представляется она не слишком высокой, поскольку кривая имеет перегиб в точке, где алюмоферрит содержит 22,8 вес. % Fe_2O_3. Из приведенных данных известно, что предельный состав твердого раствора содержит меньше окиси железа, следовательно, точка перегиба должна располагаться левее состава с 22,8 вес. % Fe_2O_3. Описываемая же методика интересна тем, что она дает возможность приблизительно находить состав алюмоферритов по их магнитным характеристикам.

Подводя итоги рассмотренным работам, можно сказать следующее. Между ферритами и алюминатами кальция образуется серия твердых растворов алюмоферритов. Образование этих растворов происходит в общем случае при частичном замещении в двухкальциевом феррите железа на алюминий. Полное замещение должно было привести к двухкальциевому алюминату $2CaO \cdot Al_2O_3$, который не существует в качестве индивидуального химического соединения. На диаграмме состояния появляется другой алюминат — $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, который, мы полагаем, образует твердый раствор с ферритом и некоторым количеством окиси кальция. Составы $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ и $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ следует рассматривать как промежуточные члены этой серии твердых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор метода исследования. Учитывая интерес, который представляет изучение этого вопроса, мы поставили перед собой задачи: 1) исследовать твердые растворы алюмоферритов с целью определения состава с макси-

мальным насыщением алюминатом; 2) выяснить, имеет ли место в производственных клинкерах наличие алюмоферритов переменного состава.

Нам представляется, что из всех вышеприведенных методов исследования твердых растворов алюмоферритов наиболее точным методом исследования именно этих составов является кристаллооптический. Нужно сказать, что немногие из исследователей алюмоферритов пользовались этим методом. Чувствительность же одного из наиболее точных методов исследования — рентгенографического — по отношению к алюминатам и алюмоферритам, о которых идет речь, невелика и определяется их содержанием в смеси не ниже следующих количеств: $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ — 15%; алюминаты ($5CaO \cdot 3Al_2O_3$ и $3CaO \cdot Al_2O_3$) — 6% [12]. В то же время при оптическом методе исследования такие количества этих минералов, и даже значительно меньшие (1—2%), безусловно, можно определить, принимая во внимание к тому же большую разницу в показателях светопреломления изучаемых веществ. Исследователями Мальквори, Чирилли и Бурдесом при изучении твердых растворов алюмоферритов рентгенографическим методом это важное обстоятельство не было принято во внимание. Кроме выбора метода исследования, нам нужно было создать такие условия эксперимента, которые позволяли бы вести охлаждение расплавов с наименьшей скоростью с целью улучшения условий кристаллизации алюмоферритов для получения состава с максимальным содержанием алюмината в твердом растворе. На схеме установки для синтеза мы не останавливаемся, отметим только, что сплавы охлаждались со скоростью 1,5° в минуту.

α'-$5CaO \cdot 3Al_2O_3$ как компонент твердого раствора. Чтобы разрешить вопрос, в форме какой модификации алюминат растворяется в феррите и каково максимальное содержание алюмината в твердом растворе, был изучен ряд составов смесей на линии твердых растворов, начальным членом которой является двухкальциевый феррит. Что касается участка $2CaO \cdot Fe_2O_3$ — $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, то еще Ганзеном, Браунмиллером и Боггом [1] было установлено, что между этими компонентами образуется непрерывный ряд твердых растворов. Это было подтверждено позднее рентгенографическими исследованиями Солаколу [13].

Мы полагаем, это алюминатным компонентом твердых растворов алюмоферритов являчется не гипотетический $2CaO \cdot Al_2O_3$, как считают некоторые исследователи, а $5CaO \cdot 3Al_2O_3$.

Пятикальциевый трехалюминат существует в двух модификациях:
α-$5CaO \cdot 3Al_2O_3$, кубическая сингония, $N = 1{,}608$, и
α'-$5CaO \cdot 3Al_2O_3$, ромбическая сингония, $N_g = 1{,}692$, $N_p = 1{,}687$.

Ромбическая модификация $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, известная как «неустойчивый $5CaO \cdot 3Al_2O_3$», имеет пространственную группу $P_{2_12_12}$ или P_{mmn} [14].

Изучение рентгенограмм вращения и вайссенбергограмм монокристаллов $2CaO \cdot Fe_2O_3$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ позволило установить для этих соединений пространственную группу $V_h^{2\alpha}(I_{mma})$. $2CaO \cdot Fe_2O_3$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ принадлежат к ромбической сингонии. Пространственная группа пятикальциевого трехалюмината P_{mmn} (или $P_{2_12_12}$) и пространственная группа двухкальциевого феррита и четырехкальциевого алюмоферрита I_{mma} относятся к ромбической сингонии.

Естественно было предположить, что твердый раствор алюмоферритов образуется при участии не кубической, как считалось ранее, а структурно более близкой к $2CaO \cdot Fe_2O_3$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ромбической модификации $5CaO \cdot 3Al_2O_3$. Для подтверждения этого предположения мы рассчитали теоретическую кривую (табл. 1) и построили график зависимости изменения показателя преломления алюмоферрита от количества растворенного в нем $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ (для случая растворения α- и α'-$5CaO \cdot 3Al_2O_3$). При расчете мы исходили из аддитивности, т. е. из линейной зависимости между составом твердых растворов и их светопреломлением.

Такого рода зависимость является очень хорошо выраженной для целого ряда систем с твердыми растворами. Примером могут служить исследования Боуэна и Шерера [15] в рядах Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4, MgO — FeO, $MgSiO_3$ — $FeSiO_3$.

Затем были синтезированы твердые растворы в той области составов системы, где можно получить препараты, состоящие только из одной фазы, т. е. твердого раствора, содержащего не менее 20% Fe_2O_3. Были измерены показатели светопреломления этих твердых ратворов, которые наносились на график. Оказалось, что экспериментальные значения показателей светопреломления соответствуют цифрам, полученным при расчете для α'-5CaO . $3Al_2O_3$ ромбической сингонии (фигура). В дальнейшем при расчете состава алюмоферритов мы и исходили из того, что твердый раствор образуется при участии ромбической модификации 5CaO . $3Al_2O_3$.

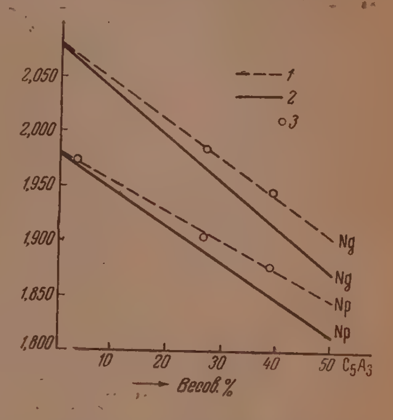


График зависимости показателя преломления алюмоферритов от количества C_5A_3, вошедшего в твердый раствор с C_4AF

Для иммерсионного исследования алюмоферритов были использованы фосфорные иммерсионные жидкости, предоставленные нам Геологическим институтом Академии наук СССР. В состав жидкостей входят иодистый метилен, белый фосфор, сера. Показатели преломления измерялись в натровом свете.

О предельной концентрации твердого раствора. Под предельной концентрацией твердого раствора в данном случае понимается твердый раствор алюмоферрита с максимальным содержанием пятикальциевого трехалюмината. Для разрешения основного вопроса, каково же максимальное содержание 5CaO . $3Al_2O_3$ в твердом

Таблица 1

№ образца	Состав образца		Показатель преломления вычисленный из предположения, что $5CaO.3Al_2O_3$, входит					
			в твердый раствор в виде кубической модификации			для ромбической модификации $5CaO{\cdot}3Al_2O_3$		
	$5CaO.3Al_2O_3$, вес. %	$5CaO.3Al_2O_3$, мол. %	N_g	N_p	N_g-N_p	N_g	N_p	N_g-N_p
1	10	8,5	2,04	1,949	0,091	2,047	1,955	0,092
2	20	17,2	2,00	1,917	0,083	2,013	1,93	0,083
3	30	26,2	1,957	1,884	0,073	1,978	1,903	0,075
4	40	35,6	1,913	1,848	0,065	1,942	1,875	0,067
5	50	45,0	1,869	1,813	0,056	1,904	1,846	0,058

растворе и, соответственно, до каких пределов снижается количество окиси железа в предельном составе алюмоферрита, мы синтезировали и изучили смеси с 42, 32, 24, 20, 16, 14, 12 вес. % Fe_2O_3. В табл. 2 приводятся составы смесей.

Каждый образец подвергался четырем обжигам: 2 раза спеканию, 2 раза плавлению. Охлаждение расплава проводилось со скоростью 1,5° в минуту. Образцы исследовались под микроскопом в отраженном и проходящем свете. Составы, содержащие выше 20% Fe_2O_3, представляли собой однородные фазы — твердые растворы алюмоферритов. Зерна их

плеохроируют от светлокоричневых до темнокоричневых тонов. С увеличением количества Fe_2O_3 окраска алюмоферритов становится все более интенсивной. Иную картину представляли образцы с 16, 14, 12 вес. % Fe_2O_3. Наряду с алюмоферритом они содержали и алюминаты ($3CaO \cdot Al_2O_3$ и $5CaO \cdot 3Al_2O_3$), которые легко распознавались в отраженном свете (особенно при травлении шлифа раствором щавелевой кислоты в спирте) и в иммерсии. Показатели светопреломления алюмоферритов в образцах, содержащих от 14 % Fe_2O_3 и более, повышались. И только в образцах с 14 и 12 % Fe_2O_3 алюмоферриты имели одинаковые показатели светопреломления. Это дало нам основание установить, что состав алюмоферритов в этих двух образцах одинаков. Поэтому мы считали, что достигнут предельный состав твердого раствора (с максимальным содержанием алюмината).

Таблица 2

№ образца *	CaO, вес. %	Al_2O_3, вес. %	Fe_2O_3, вес. %	Al_2O_3/Fe_2O_3 (глиноземный модуль)
12	50,0	38,0	12,0	3,17
14	49,73	36,27	14,0	2,59
16	49,4	34,6	16,0	2,162
20	48,6	31,4	20,0	1,57
24	47,8	28,2	24,0	1,175
32	46,32	21,68	32,0	0,68
42	44,43	13,57	42,0	0,32

* Номер образца соответствует содержанию в нем окиси железа.

Итак, максимальное понижение показателя светопреломления алюмоферритов наблюдалось в сплавах с 14 и 12% Fe_2O_3. От величин $N_g = 2{,}08$ и $N_p = 1{,}98$ у $4CaO \cdot Al_2O_3 = Fe_2O_3$ мы пришли к значениям $N_g = 1{,}914$ и $N_p = 1{,}854$, двупреломление — 0,06 для состава с максимальным содержанием алюмината в твердом растворе (предельный твердый раствор). На основании этих данных был рассчитан состав алюмоферритов.

Таблица 3

№ образца	Показатели светопреломления алюмоферритов N_g	N_p	$N_g - N_p$	Состав алюмоферритов C_5A_3,* вес. %	C_4AF,** вес. %	C_5A_3, мол. %	C_4AF, мол. %	Формулы алюмоферритов ***	Содержание Fe_2O_3 в алюмоферрите, вес. %	Отношение $\frac{CaO}{Al_2O_3+Fe_2O_3}$
12	1,914	1,854	0,06	47,5	52,5	42,8	57,2	$7{,}8\,CaO \cdot 3{,}24Al_2O_3 \cdot 1{,}77Fe_2O_3$	17,2	1,84
14	1,914	1,854	0,06	47,5	52,5	42,8	57,2	$7{,}8\,CaO \cdot 3{,}24Al_2O_3 \cdot 1{,}77Fe_2O_3$	17,2	1,84
16	1,923	1,863	0,06	44,5	55,5	40,25	59,75	$7{,}33CaO \cdot 2{,}98Al_2O_3 \cdot 1{,}82Fe_2O_3$	18,2	1,84
20	1,946	1,876	0,068	39,0	61,0	34,6	65,4	$6{,}7\,CaO \cdot 2{,}59Al_2O_3 \cdot 1{,}9\,Fe_2O_3$	20,0	1,86
24	1,983	1,900	0,083	29,9	70,1	26,15	73,85	$5{,}77CaO \cdot 2{,}06Al_2O_3 \cdot 1{,}04Fe_2O_3$	23,0	1,92
32		1,973		2,86	97,14	2,39	97,61	$4{,}12CaO \cdot 1{,}07Al_2O_3 \cdot 1{,}45Fe_2O_3$	31,8	2,0

* Сокращенное обозначение $5CaO \cdot 3Al_2O_3$.

** Сокращенное обозначение $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.

*** У окиси железа принимается коэффициент, равный 1.

В табл. 3 представлены результаты кристаллооптического исследования синтетических алюмоферритов, их составы, выраженные в весовых и молекулярных процентах, и формулы алюмоферритов. Состав алюмоферрита с максимальным содержанием пятикальциевого трехалюмината в твердом растворе выражается формулой $7{,}8CaO \cdot 3{,}24Al_2O_3 \cdot 1Fe_2O_3$. Предельный состав твердого раствора приближенно можно представить в виде $8CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (окиси железа 17,5 вес. %). Количество Fe_2O_3 в весовых процентах составляет 17,2. Разрез по линии 5CaO.

О структуре алюмоферритов. Самое общее представление о структуре алюмоферритов можно получить из структуры четырехкальциевого алю-

моферрита, частичное исследование которой было произведено Буссемом [16]. Элементарная ячейка содержит 2 молекулы $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ и имеет параметры $a_0 = 5{,}34$ Å, $b_0 = 14{,}14$ Å, $c_0 = 5{,}52$ Å.

Согласно Буссему, решетка ромбической сингонии должна состоять из слоев тетраэдров FeO_4, соединенных в одном направлении и связанных посредством мостиков из кислорода на расстоянии $1/4\,b$ со слоями октаэдров AlO_6. Ионы Ca располагаются между октаэдрическими и тетраэдрическими слоями и должны обладать не полностью насыщенной координацией относительно кислородных атомов.

Мальквори и Чирилли [17] изучали структуры $2CaO \cdot Fe_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ по рентгенограммам вращения и вайссенбергограммам. В табл. 4 приводятся параметры решеток в Å:

Таблица 4

Состав кристаллов	a_0	b_0	c_0
$2CaO \cdot Fe_2O_3$	5,32	14,63	5,58
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	5,26	14,42	5,51
$6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	5,22	14,35	5,48

Элементарная ячейка двухкальциевого феррита содержит 4 молекулы $2CaO \cdot Fe_2O_3$ ($Ca_8Fe_4^{IV}Fe_4^{VI}O_{20}$). Выявлена неравноценность атомов железа, расположенных вдоль оси b, а именно: в элементарной ячейке $2CaO \cdot Fe_2O_3$ атомы железа находятся в тетраэдрической и октаэдрической координациях, образуя группировки FeO_6, FeO_4, FeO_6, FeO_4, расположенные вдоль оси b и связанные друг с другом кислородными атомами. Эти группы в направлении a должны быть связаны с аналогичными себе группами. Ионы кальция располагаются в той же плоскости (параллельной ac), что и атомы кислорода, посредством которых соединены группы FeO_6 и FeO_4.

Элементарные ячейки $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ и $2CaO \cdot Fe_2O_3$ относятся к типу $Ca_8Me_4^{IV}Me_4^{VI}O_{20}$, где посредством $Me^{IV}Me^{VI}$ обозначены атомы железа или алюминия в координации 4 и 6. Соотношение атомов элементарной ячейки $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ можно представить в виде $Ca_8Fe_4^{IV}Al_4^{VI}O_{20}$, где железо находится в тетраэдрической, а алюминий в октаэдрической координациях. Соотношение атомов элементарной ячейки $2CaO \cdot Fe_2O_3$ можно представить в виде $Ca_8Fe_4^{IV}Fe_4^{VI}O_{20}$, где Fe^{IV} и Fe^{VI} — атомы железа с координационными числами соответственно 4 и 6. Для состава $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (окиси железа 22,8%), данного Швайзе, как и для состава $6CaO \cdot 2{,}1Al_2O_3 \cdot 0{,}9Fe_2O_3$ (окиси железа 20,7%), данного Мальквори, не представлялось возможным установить расположение атомов в элементарной ячейке типа $Ca_8Me_4^{IV}Me_4^{VI}O_{20}$. Следовательно, нужно считать, что формула, предложенная Швайзе, дает отношение только трех окислов.

Что же касается структуры твердого раствора с максимальным содержанием алюмината в твердом растворе, определенного нами в этом исследовании, нужно отметить следующее. Повидимому, соотношение атомов в элементарной ячейке предельного состава твердого раствора представляется в виде $Ca_8Fe_2Al_6O_{20}$, что соответствует типу $Ca_8Me_4^{IV}Me_4^{VI}O_{20}$, общему для $2CaO \cdot Fe_2O_3$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. И действительно, предельный состав твердого раствора, данный нами в виде $6CaO \cdot 2{,}49Al_2O_3 \cdot 0{,}77Fe_2O_3$, можно представить и так: $7{,}8\ CaO \cdot 3{,}24\ Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, приняв у окиси железа коэффициент 1. С известным приближением эту формулу можно выразить: $8CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot (Ca_8Fe_2Al_6O_{20})$. По всей вероятности, такой состав должен содержать в твердом растворе некоторое количество окиси кальция. Повидимому, этот состав и будет конечным членом серии твердых растворов алюмоферритов. Он содержит 17,5 вес. % Fe_2O_3; в твердом же растворе, полученном нами на основании кристаллооптического исследования, содер-

жится 17,2 вес. % Fe_2O_3. Как видно из сопоставления этих данных, совпадение вполне удовлетворительное. В элементарную ячейку предельного состава твердого раствора входит, вероятно, 1 молекула $8CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.

Буссем считает, что атомы алюминия в твердом растворе находятся только в октаэдрической координации, исходя из структуры четырехкальциевого алюмоферрита ($Ca_8Fe_4^{IV}Al_4^{VI}O_{20}$). Нам представляется, что более правильной является точка зрения исследователей Мальквори и Чирилли, которые считают, что в алюмоферритах могут находиться атомы алюминия с координационными числами 6 и 4. И действительно, существование алюмоферритного твердого раствора типа $Ca_8Fe_2Al_6O_{20}$ подтверждает это. В этом составе Al находится и в тетраэдрической (4 атома) и в октаэдрической (2 атома) координациях. По общему типу $Ca_8Me_4^{IV}Me_4^{VI}O_{20}$ предельный состав твердого раствора можно представить так: $Ca_8Fe_2^{IV}Al_2^{IV}Al_4^{VI}O_{20}$. В табл. 5 приводятся члены серии твердых растворов алюмоферритов и их предполагаемые структурные формулы.

Таблица 5

Состав	Количество Fe_2O_3, вес. %	Количество молекул в элементарной ячейке	Структурные формулы (тип $Ca_8Me_4^{IV}Me_4^{VI}O_{20}$)
$2CaO \cdot Fe_2O_3$	58,8	4	$Ca_8Fe_4^{IV}Fe_4^{VI}O_{20}$
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	32,8	2	$Ca_8Fe_4^{IV}Al_4^{VI}O_{20}$
$8CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	17,5	1	$Ca_8Fe_4^{IV}Al_2^{IV}Al_4^{VI}O_{20}$

Общая формула для всех трех составов имеет вид: $8CaO \cdot xAl_2O_3 \cdot yFe_2O_3$, где x меняется от 0 до 3, а y — от 4 до 1, сумма $x + y = 4$.

О твердых растворах в системе $3CaO \cdot Al_2O_3$ — $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Вопрос об образовании твердых растворов между $3CaO \cdot Al_2O_3$, а также между $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ является нерешенным.

В литературе, например, есть указания на образование твердых растворов между трехкальциевым алюминатом и четырехкальциевым алюмоферритом. Так, Мак-Мурди [5] считает, что $3CaO \cdot Al_2O_3$ растворяется в количестве 2,5—5 вес.%. Некоторые соображения о растворимости $3CaO \cdot Al_2O_3$ в $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ были высказаны Тороповым и Мерковым [18]. Выяснение этого вопроса является весьма важным для структуры клинкера. Изучение этой системы осложняется инкогруэнтным плавлением $3CaO \cdot Al_2O_3$.

В системе $3CaO \cdot Al_2O_3$ — $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ нами были изучены три состава с различными глиноземными модулями (отношение Al_2O_3/Fe_2O_3):

1) 50% $3CaO \cdot Al_2O_3$ и 50% $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, $Al_2O_3/Fe_2O_3 =$ = 1,786

2) 60% $3CaO \cdot Al_2O_3$ и 40% $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, $Al_2O_3/Fe_2O_3 =$ = 2,351

3) 70% $3CaO \cdot Al_2O_3$ и 30% $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, $Al_2O_3/Fe_2O_3 =$ = 3,314

При кристаллооптическом исследовании этих составов в проходящем и отраженном свете обращал на себя внимание тот интересный факт, что все три образца, наряду с $3CaO \cdot Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ и алюмоферритом содержали свободную окись кальция. Наличие свободной окиси кальция может быть объяснено тем, что в твердый раствор с $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ входит не $3CaO \cdot Al_2O_3$, а $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, вследствие того что трех-

альциевый алюминат при плавлении разлагается. Что же касается пяти-альциевого трехалюмината, то он не только плавится без разложения, о, как полагают Кацуми Мори и Вукио Матсушита [19], в расплавлен-ом состоянии существуют ассоциации, отвечающие составу $5CaO \cdot 3Al_2O_3$.

И, наконец, мы считаем, что опыты Скуе [20], проведенные в Институте имии силикатов по влиянию фтористых соединений на твердые растворы люмоферритов кальция, являются прямым подтверждением того факта, то в твердый раствор алюмоферритов входит $5CaO \cdot 3Al_2O_3$. Скуе устано-ила, что при обжиге смесей $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ и $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ с фтористым кальцием всегда выделяется именно $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, не $3CaO \cdot Al_2O_3$, наряду с алюмоферритом, имеющим глиноземный мо-уль ниже, чем $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ и $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.

В исследуемых нами смесях показатель светопреломления алюмофер-ита достигал значений $N_g = 1{,}973$, $N_p = 1{,}916$. Исследование проводи-ось в натровом свете в фосфорных иммерсионных жидкостях.

Об алюмоферритах производственных цементных клинкеров. Посколь-у ситетические алюмоферриты имеют переменный состав, есть основа-ие полагать, что реальные кристаллы алюмоферритной фазы про-зводственных клинкеров редставляют собой лишь те ли иные разновидности ука-анной выше серии твердых астворов. С целью опреде-ения состава алюмоферрит-ой фазы были выделены так азываемые «тяжелые» фрак-ии из трех образцов произ-одственных клинкеров. Вы-еление происходило путем ентрифугирования в иодис-ом метилене. Исследование тяжелых» фракций микро-копически и рентгенографи-ески обнаружило присутствие алюмоферритов переменного состава абл. 6).

Таблица 6

Значения глиноземных модулей клинкеров	N_g	N_p	$N_g - N_p$
Клинкер Бакинского завода ($Al_2O_3/Fe_2O_3=1{,}00$)	1,942	1,888	0,054
Клинкер Щуровского завода ($Al_2O_3/Fe_2O_3 = 2{,}31$)	1,959	1,900	0,059
Клинкер Кувасайского завода ($Al_2O_3/Fe_2O_3 = 1{,}14$)	1,929	1,881	0,048

Этот факт имеет весьма важное практическое значение. До настоящего ремени при расчете минералогического состава клинкера учитывают обра-ование в нем только $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Мы полагаем, что при количест-енном определении минералов клинкера, в частности ферритной его состав-яющей, нужно исходить прежде всего из микроскопического исследования. асчет минералогического состава должен производиться с учетом обра-ования такого алюмоферрита, который определяется на основании по-азателей светопреломления и состав которого варьирует между $CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3$ (4 : 1 : 1) и $8CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. При таком спо-обе определения алюмоферритов в клинкере увеличивается точность рас-ета и других клинкерных минералов. Это весьма важно при диагностировке войств цемента, а именно: прочности, сульфатостойкости и т. д. Изуче-ие алюмоферритов, кристаллизующихся из расплавленных смесей с люминатами, силикатами Ca и из смесей с избытком свободной окиси а, подтвердило их переменный состав.

ВЫВОДЫ

1. Твердые растворы алюмоферритов кальция образуются при учас-ии не кубической, а структурно более близкой к $2CaO \cdot Fe_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, ромбической модификации $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ (α') двух-альцевого феррита и некоторого количества свободной окиси кальция.

2. Состав алюмоферрита с максимальным содержанием алюмината в твердом растворе содержит 17,5 вес. % Fe_2O_3. Формула такого алюмоферрита может быть предложена в виде $8CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.

3. $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ не образует твердых растворов $3CaO \cdot Al_2O_3$

4. Алюмоферриты в смесях с силикатами Ca, алюминатами Ca в смесях с повышенным содержанием CaO имеют переменный состав

5. Алюмоферриты производственных клинкеров имеют переменный состав.

6. Расчет минералогического состава клинкера должен производиться с учетом образования алюмоферрита такого состава, который определяется на основании микроскопического исследования. Это уточни количественный подсчет и других клинкерных минералов.

Институт химии силикатов Академии наук СССР

Поступило 3.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. Hansen, L. T. Brownmiller a. R. H. Bogue, J. Am. Chem Soc., 50, 396 (1928).
2. T. M. Lea a. T. Parker, Phil. Trans. of Royal. Soc. London, 731, v. 234, p. 1
3. A. Guttman u. F. Gille, Zement, 16, s. 500, 1929.
4. Н. А. Торопов, Л. Д. Мерков, Н. А. Шишаков, Цемент, № 1, 1937 стр. 28.
5. H. F. McMurdie, J. of Research of the Natl. Bur. of Stand., 18, 475 (1937)
6. T. Jamauchi, J. of the Japan Cer. Assoc. 45, 279 (1937); 46, 66 (1938).
7. E. Newman, J. of Research, 38, 661 (1947).
8. M. Swayze, Am. J. Sci., 244, № 1—2 (1946), p. 1—30, p. 65—94.
9. G. L. Malquori a. V. Cirilli, Ricerca Sci., 11, 316 (1940); 14, 78 (1943
10. V. Cirilli a. A. Burdese, Ricerca Sci., 21, 1185 (1951).
11. V. Cirilli a. C. Brisi, Annali di Chimica, 41, 61 (1951), № 1.
12. Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин, «Петрогра фия технического камня», 1952, стр. 457.
13. S. Solacolu, Zement, 1932, B. 21, s. 301.
14. T. W. Parker, Third International Symposium on the Chemistry of Cemen London, 1952.
15. N. L. Bowen a. J. Schairer, Amer. Journ. Sci., s. 151, 1935.
16. W. Büssem, Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographi 1937, B. 22, s. 31; Proceedings of Symposium on Chemistry of Cements, Stockholm 1937, p. 153.
17. G. L. Malquori a. V. Cirilli, Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London, 1952.
18. Н. А. Торопов, Л. Д. Мерков, Цемент, 1939, № 3, стр. 43.
19. Kazumi Mori a. Vukio Matsushita, C. A., 53, 12169 f; Tetsu-to-Hagane, 38, 531—6 (1952).
20. Н. А. Торопов, Е. Р. Скуе. ДАН СССР, 1954, т. 88, № 3, стр. 415—41

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

А. А. ГРИНБЕРГ и Г. А. ШАГИСУЛТАНОВА

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО КИНЕТИКЕ ОБМЕНА В КОМПЛЕКСНЫХ БРОМИДАХ ПЛАТИНЫ

Комплексные бромиды платины и, в частности, соли состава $K_2[PtBr_4]$ и $K_2[PtBr_6]$ были теми комплексными соединениями, с которых началось в 1939 г. [1] изучение изотопного обмена в комплексных соединениях. На этих соединениях было установлено, что обмен протекает с измеримой скоростью и что все атомы брома принимают участие в обмене. За истекшие 15 лет явление обмена в комплексных соединениях неоднократно служило предметом изучения как в СССР, так и за рубежом.

Однако кинетика процессов обмена до последнего времени была сравнительно мало затронута этими исследованиями. Получение кинетических данных в смысле изучения зависимости скорости обмена от концентрации реагирующих веществ и от ряда других факторов было начато Адамсоном [2] на примере комплексного цианида $K_3[Mn(CN)_6]$. Первые ориентировочные данные по энергии активации реакций обмена в комплексных соединениях платины были получены авторами настоящей работы совместно с Никольской и Козловой [3].

В данной работе мы изучали кинетику обмена в $K_2[PtBr_4]$ и в $K_2[PtBr_6]$ в зависимости от времени, концентрации комплексного иона, концентрации аддента (иона Br') и от температуры. Были также поставлены некоторые опыты по выяснению влияния на скорость обмена солнечного света.

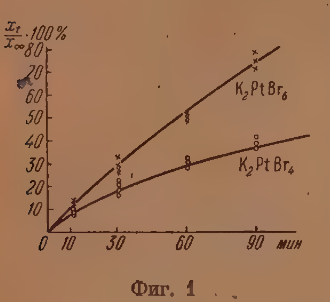
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика работы была такова: активный бром получался из облученного бромбензола посредством встряхивания с водным раствором KBr. Получающийся водный слой извлекался бензолом для освобождения от органического компонента. Навески чистых препаратов $K_2[PtBr_4]$ и $K_2[PtBr_6]$ растворялись в определенном объеме воды и к этому раствору добавлялся раствор KBr определенной концентрации и содержащий индикаторный Br^{82}. Раствор определенное время перемешивался в термостате, защищенном от действия света, при заданной температуре, а затем комплексный ион практически нацело выделялся из раствора добавлением соответствующего осадителя. Ион $[PtBr_4]^{--}$ осаждался в виде $[Pt(NH_3)_4][PtBr_4]$ или $[Ni(En)_3][PtBr_4]$. Ион $[PtBr_6]^{--}$ осаждался в виде $Cs_2[PtBr_6]$. Контрольными опытами был установлен состав и степень полноты выделения осаждаемых солей, а также факт отсутствия необходимости вводить поправку на «нулевой» (индуцированный) обмен.

Осажденные соли после промывки переводились в раствор и промерялись на соответствующем счетном устройстве. $[Pt(NH_3)_4][PtBr_4]$ переводился в раствор посредством горячей щелочи; $[Ni(En)_3][PtBr_4]$ — тоже посредством щелочи, а $Cs_2[PtBr_6]$ — растворением в разбавленном растворе $Na_2S_2O_3$. Наряду с раствором комплекса промеру подвергался также маточный раствор и раствор стандарта ($KBr + Br^{82}$). Баланс ак-

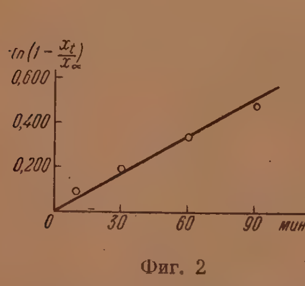
тивности (приведенной к одному и тому же времени) был весьма удовле-творительный. Так, например, в одном из опытов активность раствора комплекса вместе с активностью маточника была равна 752, а активность стандарта 766 (все величины даны в имп/мин.). Приводим полученные результаты.

1. Зависимость степени обмена от времени. Под степенью обмена мы, как обычно, подразумеваем $F = \frac{x_t}{x_\infty}$, где x_t — попавшая в комплекс активность в момент времени t (от начала опыта), в x_∞ — активность в комплексе при достижении равновесного распреде-ления. На фиг. 1 по оси абсцисс нанесено время в минутах, а по оси ординат — ве-личина $\frac{x_t}{x_\infty} \cdot 100\%$ для случая $K_2[PtBr_4]$ и $K_2[PtBr_6]$. Концентрация обоих комплекс-ных ионов в этих опытах была равна $0{,}55 \cdot 10^{-2}$ мол/л, концентрация KBr в слу-чае $K_2[PtBr_4]$ равна $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ мол/л, а в случае $K_2[PtBr_6]$ — $3{,}3 \cdot 10^{-2}$ мол/л.

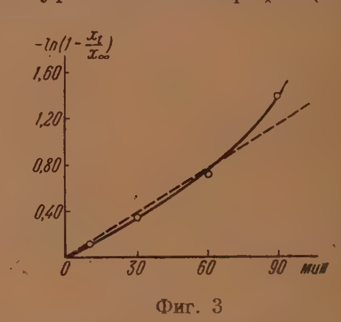


Фиг. 1

На фиг. 2 и 3 по оси абсцисс попрежнему отложено время в минутах, а по оси ординат — отрицательный натуральный логарифм $(1 - F)$

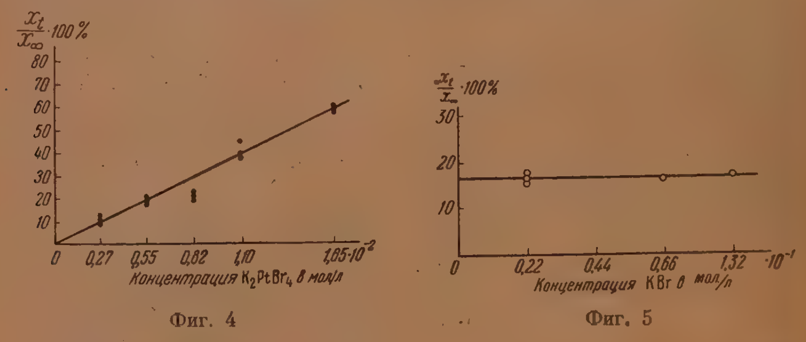


Фиг. 2



Фиг. 3

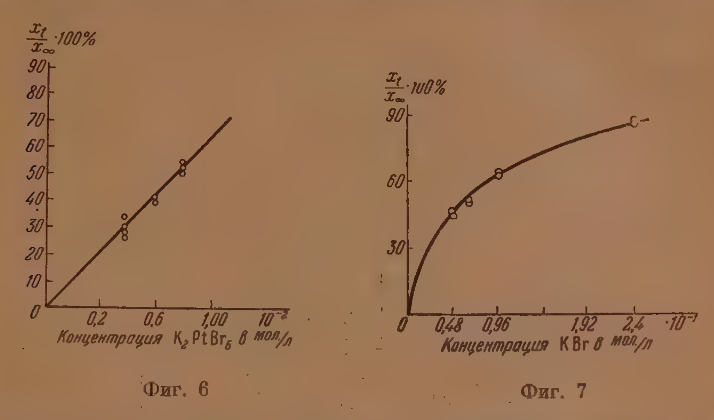
фиг. 2 относится к $K_2[PtBr_4]$, а фиг. 3 — к $K_2[PtBr_6]$. На фиг. 1 показаны точки, отвечающие отдельным опытам, на фиг. 2 и 3 нанесены точки — усредненные результаты целого ряда отдельных опытов.



Фиг. 4 Фиг. 5

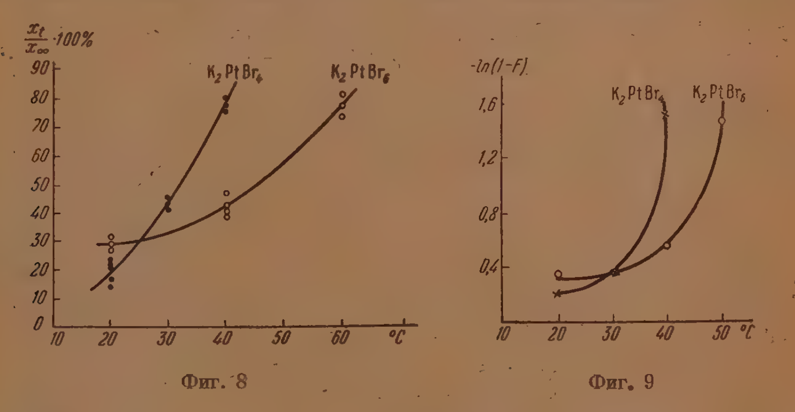
2. Зависимость степени обмена от концентрации реагентов. На фиг. 4 показана зависимость степени обмена $\frac{x_t}{x_\infty} \cdot 100\%$ от концентрации $K_2[PtBr_4]$. Концентрация KBr во всех опытах этой серии сохранялась постоянной и была равна $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Опыты проводились при 20°. Продолжительность обмена ~10 мин. На фиг. 5 показана зависимость

степени обмена от концентрации KBr; во всех опытах этой серии концентрация $K_2[PtBr_4]$ равна $0{,}55 \cdot 10^{-2}$ при 20°. Продолжительность обмена 30 мин. На фиг. 6 и 7 показаны аналогичные зависимости для $K_2[PtBr_6]$. В опытах, отображенных на фиг. 6, концентрация KBr была равна $3{,}3 \cdot 10^{-2}$ мол/л, $t = 20°$, продолжительность обмена ~30 мин. В опытах, сведенных на фиг. 7, концентрация $K_2[PtBr_6]$ равна $0{,}77 \cdot 10^{-2}$ мол/л.



Фиг. 6 Фиг. 7

3. Зависимость степени обмена от температуры. На фиг. 8 по оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — степень обмена для $K_2[PtBr_4]$ и $K_2[PtBr_6]$. Фиг. 9 отличается тем, что по оси ординат отложен отрицательный натуральный логарифм степени обмена.



Фиг. 8 Фиг. 9

4. Зависимость степени обмена от «возраста» раствора. После получения основной части приведенных данных был открыт новый эффект, состоящий в том, что степень обмена зависит от «возраста» раствора комплекса, т. е. от промежутка времени, истекшего от момента приготовления раствора до начала опыта по обмену. Этот эффект был обнаружен на растворах $K_2[PtBr_4]$. В постоявших растворах степень обмена при прочих равных условиях больше, чем в свежеприготовленных. Полученные пока данные сопоставлены в таблице. Ориентировочные опыты показали, что аналогичный эффект в некоторой мере сказывается в случае $K_2[PtBr_6]$. Уже после обнаружения эффекта стало известно, что подобное явление было независимо найдено также Адамсоном и Вилькинсом [4] на примере роданато-пентамминов кобальта и хрома.

5. Влияние света. Опыты по обмену, результаты которых изложены ранее, были проведены, как уже указывалось, в термостате, защищенном от действия света. Для $K_2[PtBr_4]$ специальными опытами было показано,

что независимо от того, изучался ли обмен на свету или в темноте, резуль-
тат получался один и тот же.

На обмен брома в K_2PtBr_6 свет оказывает заметное влияние. Так
при концентрации K_2PtBr_6 $0{,}55 \cdot 10^{-2}$ мол/л и концентрации KBr 3,3
$\cdot 10^{-2}$ мол/л ($t = 20°$, время обмена 30 мин.) в темноте обмен в среднем

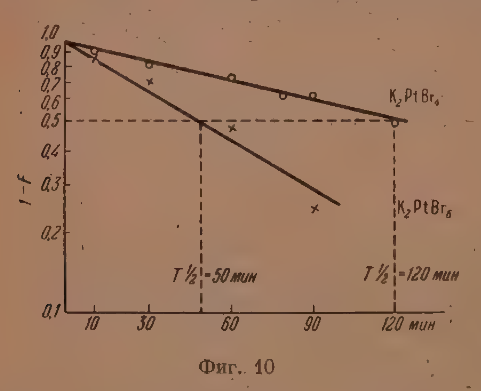
Таблица

Время, прошедшее от момента растворения до начала обмена	Активность комплекса (без фона) в имп/мин.	Активность стандарта (без фона) имп/мин.	$\frac{x_t}{x_\infty} \cdot 100\%$	$1 - \frac{x_t}{x_\infty}$
10—15 мин.	152	1410	21	
	204	2700	16—18±7	0,82
	500	5720	17	
24 часа	635	3824	33	
	468	2640	35 ср. 35±6	0,65
	500	2600	38	
48 час.	340	1730	40	
	360	1732	42 ср. 41±7	0,59

проходит на 30%. На свету в тех же условиях степень обмена значительно
увеличивалась и колебалась в отдельных случаях от 45 до 75%. Послед-
нее обстоятельство связано, возможно, с неодинаковой освещенностью
в опытах. Влияние света на обмен брома в K_2PtBr_6 подлежит дальнейшему
исследованию.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Следует отметить, что измеренная нами скорость обмена в разбавленных
растворах $K_2[PtBr_4]$ заметно меньше найденной в первой работе Гринберга
и Филинова [1]. Это расхождение частично может быть отнесено за счет
возросшей точности измерений
по сравнению с техникой 1939 г.
Все же, вероятно, дело не толь-
ко в этом. Рич и Таубе [5] не-
давно отметили значительную
роль примесей, которые могут
каталитически влиять на ско-
рость обмена. Этот вопрос в на-
стоящее время подвергается на-
ми дополнительному изучению.
Однако в данной работе препа-
раты $K_2[PtBr_4]$ готовились много
раз и вели себя совершенно одно-
образно.



Фиг. 10

Сопоставление описанных в
этой работе данных с данными
Гринберга и Никольской [6] подчеркивает сильную зависимость скорости
обмена в $K_2[PtBr_4]$ от общей концентрации обменивающихся атомов. Дей-
ствительно, по данным Гринберга и Никольской [6], время практического
достижения равновесного распределения при $C_{K_2PtBr_4} = 0{,}5 \cdot 10^{-1}$ мол/л
и $C_{KBr} = 2 \cdot 10^{-1}$ мол/л составляло ~40 мин. Вычисленный на этом основа-
нии период полуобмена составляет ~7—9 мин. Период полуобмена
в $K_2[PtBr_4]$ ($C = 0{,}55 \cdot 10^{-2}$ мол/л), вытекающий из фиг. 1, составляет
120 мин. (фиг. 10).

Учитывая качественный характер ранее полученных данных и отсутствие термостатирования в опытах Гринберга и Никольской, мы можем придти к бесспорному выводу о сильной зависимости величины периода полуобмена в $K_2[PtBr_4]$ от общей концентрации обменивающихся атомов. Эта зависимость, повидимому, близка к требующейся для бимолекулярной реакции. Из фиг. 1 и 2 видно, что процесс обмена в $K_2[PtBr_4]$ при изученных условиях удовлетворительно передается основным уравнением простого обмена, а именно:

$$-\ln(1-F) = Rt\,\frac{a+b}{ab}.$$

Для указанных температурных условий концентрации (см. фиг. 1 и 2) величина R близка к $0{,}5\cdot10^{-4}$ г-атом Br/л·мин. Путем деления этой величины на молярную концентрацию комплекса можно придти к величине $K=\frac{R}{C}$, что же касается зависимости обмена в $K_2[PtBr_6]$ во времени, то тут имеет место некоторое отклонение от обычной экспоненциальной зависимости. Характер нарастания степени обмена во времени указывает на возможное участие в процессе цепного механизма. В этом случае вычисление величины R, вообще говоря, не может быть произведено на основе закона простого обмена. Однако с целью получения приближенного условного значения R это можно сделать, считая и в данном случае зависимость $\ln(1-F)$ от времени прямолинейной. Такой ориентировочный расчет приводит к значениям $-R$ порядка $2-3\cdot10^{-4}$ г-атом Br/л·мин. Во всяком случае, видно, что скорость обмена в $K_2[PtBr_6]$ значительно больше, чем в $K_2[PtBr_4]$. Из приведенных графиков следует, что при концентрации комплекса, равной $0{,}55\cdot10^{-2}$ мол/л и $t=20°$, период полуобмена для $K_2[PtBr_4]$ равен $\sim$120 мин., а для $K_2[PtBr_6]$ $\sim$50 мин. (см. фиг. 10). С точки зрения степени распада на ионы $[PtBr_6]^{--}$ должен быть более прочным соединением, чем $[PtBr_4]^{--}$. Таким образом, и здесь мы встречаемся с уже ранее констатированным явлением, что прочность комплекса в смысле константы нестойкости отнюдь не обязательно определяет скорость обмена. К этому вопросу мы еще вернемся позднее.

Из приведенных фигур видно, что степень обмена как в $K_2[PtBr_4]$, так и в $K_2[PtBr_6]$ приблизительно прямо пропорциональна концентрации комплекса при изученных нами условиях. Подобного рода простая зависимость представляется естественной с учетом сравнительно малых степеней обмена. Можно не сомневаться, что прямолинейная зависимость степени обмена от концентрации комплекса представляет собой первое приближение. Это обстоятельство подтверждается нашими опытами, проведенными в последнее время. Такое положение говорит о том, что с увеличением концентрации $K_2[PtBr_4]$ скорость обмена, повидимому, пропорциональна не первой степени концентрации $K_2[PtBr_4]$, а более высокой.

Что касается зависимости степени обмена от концентрации аддеида (брома), то в случае $K_2[PtBr_4]$ она практически не выражена, а в случае $K_2[PtBr_6]$, наоборот, отчетливо выражена. Это обстоятельство еще раз подчеркивает несомненное различие механизма обмена в столь родственных комплексных соединениях, как $K_2[PtBr_4]$ и $K_2[PtBr_6]$. С учетом упомянутого, вновь открытого эффекта практическая независимость степени обмена в $K_2[PtBr_4]$ от концентрации KBr, возможно, объясняется тем, что скорость обмена определяется скоростью более медленно идущего гидратационного процесса. Скорость попадания и выхода ионов брома из внутренней сферы, повидимому, гораздо больше, чем скорость первичного взаимодействия иона $[PtBr_4]^{--}$ с водой. Наши результаты указывают на то, что в изученных нами разбавленных растворах роль механизма

через посредство промежуточного образования $K_3[PtBr_5]$ мала по сравнению с обменом через посредство аквоионов.

Что касается $K_2[PtBr_6]$, то здесь, повидимому, существенную роль играет обмен при посредстве окислительно-восстановительного механизма. Уже много лет назад Гринберг, Птицын и Лаврентьев [7] установили, что гексацидоплатеаты $K_2[PtX_6]$ в растворе диссоциируют с отщеплением свободного галогена по схеме: $K_2[PtX_6] \rightleftarrows K_2[PtX_4] + X_2$. При разных X(Cl, Br, SCN, J) степень диссоциации разная и увеличивается от хлора к иоду. Для $K_2[PtBr_6]$ находимая из окислительно-восстановительного потенциала равновесная концентрация $[Br_2]$ близка к 10^{-14}, для $K_2[PtJ_6][J_2] = 10^{-5}$.

Гексацидоплатеаты характеризуются тем, что устойчивость в смысле распада на ионы увеличивается от хлора к иоду, а термическая устойчивость уменьшается в том же направлении. Зависимость степени обмена от KBr, приводимые ниже ориентировочные значения энергии активации, а также установленная на опыте сильная зависимость степени обмена от освещения находятся в согласии с представлением о том, что в обмене $K_2[PtBr_6]$ с ионами Br^- существенную роль играет окислительно-восстановительный механизм.

Ранними работами Гринберга и Филинова [8] было доказано, что взаимодействие соединений одного и того же металла в разных степенях окисления часто проходит через фазу промежуточных соединений типа хингидрона. Так, при осторожном окислении в соответствующих условиях $[Pt(NH_3)_2Br_2]$ или при осторожном восстановлении $[Pt(NH_3)_2Br_4]$ легко можно выделить «молекулярные» соединения типа $[Pt(NH_3)_2Br_2].[Pt(NH_3)_2Br_6]$. Такие соединения установлены в большинстве случаев. Вполне возможно, что подобного рода продукты образуются и при восстановлении $K_2[PtBr_6]$. Действительно, трудно себе представить «однотактное» отщепление молекулы Br_2 от $K_2[PtBr_6]$. Очевидно, сначала должен отщепиться один атом брома с промежуточным образованием (может быть, весьма кратковременным) производного трехвалентной платины по схеме: $[PtBr_6]^{--} \rightleftarrows [PtBr_5^{--}] + Br^\circ$. Ионы $[PtBr_5]^{--}$ должны быть неустойчивы. Они могут распадаться па схеме: $2PtBr_5^{--} \rightleftarrows [PtBr_6] \rightleftarrows [PtBr_4]^{--}$. Отщепляющийся атомарный бром может взаимодействовать с растворителем по схемам: $Br^\circ + H_2O \rightleftarrows HBr + OH$ и $Br^\circ + H_2O \rightleftarrows OHBr + H$, а также с ионами брома. Вероятность последней реакции увеличивается с ростом концентрации KBr. При этом можно представить себе образование простейшего полигалогенидного иона состава Br_2^-.

Промежуточное образование ионов типа $[PtCl_5]^{--}$ предположили Рич и Таубе [5] в недавно опубликованной работе, в которой они, не упоминают о наших исследованиях по взаимодействию соединений одного и того же металла в разных степенях окисления, равно как и о нашей работе по обмену хлора в ионе $[PtCl_4]^{--}$.

Мы не утверждаем, что обмен в $K_2[PtBr_6]$ происходит **только** по окислительно-восстановительному механизму, но подчеркиваем существенную роль этого пути в общем (возможно, более сложном) процессе.

Ориентировочный расчет величин энергий активации был произведен на основе уравнения Аррениуса:

$$E = \frac{2{,}3\,RT_1T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2{}^*}{K_1}.$$

Энергия активации для $K_2[PtBr_4]$ составляет, по нашим данным, ~17 ккал/мол, а для $K_2[PtBr_6]$ колеблется от 4 ккал/мол до 10 ккал/мол.

* Вместо K_2 и K_1 мы подставляли значения R из уравнения

$$-\ln(1 - F) = Rt\,\frac{a + b}{ab}.$$

ВЫВОДЫ

1. Получены экспериментальные данные по выяснению зависимости степени изотопного обмена брома в $K_2[PtBr_4]$ и $K_2[PtBr_6]$ (водные растворы) от времени обмена, концентрации комплексного иона, концентрации иона брома, от температуры и от освещения солнечным светом. Обнаружен эффект ускорения обмена в постоявших водных растворах $K_2[PtBr_4]$.

2. На основании полученных данных вычислены ориентировочные значения энергии активации процесса обмена в ионах $[PtBr_4]^{--}$ и $[PtBr_6]^{--}$. Энергия активации для обмена брома в ионе $[PtBr_6]^{--}$ (4 — 10 ккал) в изученных условиях оказались значительно меньше, чем в случае иона $[PtBr_4]^{--}$ (~17 ккал).

3. На основании полученных данных сделан вывод о неодинаковости механизмов обмена в ионах $[PtBr_4]^{--}$ и $[PtBr_6]^{--}$.

4. В изученном интервале концентраций обмен в водном растворе $K_2[PtBr_4]$ в значительной мере протекает через посредство промежуточно образующихся аквоионов.

5. Характер зависимости степени обмена от концентрации иона брома, полученные величины энергии активации, влияние солнечного света на степень обмена, а также некоторые ранее изученные свойства производных четырехвалентной платины позволяют предполагать, что в $K_2[PtBr_6]$ обмен в основном осуществляется через окислительно-восстановительные равновесия.

6. Полученные в этой работе данные на примере ионов $[PtBr_4]^{--}$ и $[PtBr_6]^{--}$ вновь подтверждают впервые сделанный Гринбергом и Никольской вывод о том, что прочность комплексного иона, измеряемая константой нестойкости, отнюдь не всегда определяет скорость обмена.

Радиевый институт
им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
30.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гринберг и Ф. М. Филинов, ДАН 623, 912 (1939).
2. A. W. Adamson, I. P. Welker, W. B. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4786 (1951).
3. А. А. Гринберг, Л. И. Козлова, Л. Е. Никольская, Г. А. Шагисултанова, ЖПХ 28, № 1 (1955).
4. A. W. Adamson a. R. G. Wilkins, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3379 (1954).
5. R. Rich, H. Taube, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2608 (1954).
6. А. А. Гринберг и Л. Е. Никольская, ЖПХ 22, 542 (1949); ЖПХ, 9, 893, (1951).
7. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, В. Н. Лаврентьев, ДАН 26, 51 (1940).
8. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов, Изв. АН СССР, ОХН 1937, 1245.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 5

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА и Р. Б. МАТЕРИКОВА

О НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ ФЕНХОНА С МАГНИЙ- И ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Ранее нами показано [1], что в случае взаимодействия гриньярова реактива с оксосоединениями невозможно выделить комплексные соединения типа

$$\begin{matrix} R' \\ \quad\rangle C = O\cdot R'''MgX\cdot Эф. \\ R'' \end{matrix}$$

и что те промежуточные вещества, которые были описаны Гессом [2], Мейзенхеймером [3] и др. как комплексы, являются алкоголятами

$$\begin{matrix} R' \\ R'' - C - OMgX\cdot Эф. \\ R''' \end{matrix}$$

в соответствии с точкой зрения Гриньяра.

Клягес [4], утверждавший о существовании комплекса

$$(CH_3)_3C_6H_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3\cdot C_2H_5MgJ\cdot (C_2H_5)_2O,$$

допустил ошибку. Фьюзон и сотрудники [5] показали, что в данном случае образуется энолят ацетомезитилена

$$(CH_3)_3C_6H_2-\underset{\underset{OMgJ}{|}}{C}=CH_2,$$

а не комплекс с магнийорганическим соединением. В качестве комплекса оксосоединения с гриньяровым реактивом оставался описанный Леруадом [6] продукт присоединения бромистого фенилмагния к фенхону

$$C_6H_5MgBr + C_{10}H_{16}O \longrightarrow C_6H_5MgBr\cdot C_{10}H_{16}O$$

Поскольку этот случай противоречил нашим результатам и был сомнителен сам по себе, мы поставили себе целью разобраться в строении этого комплекса, исследование которого ранее нами не было закончено.

Леруад пишет: «Фенхон дает с ароматическими магнийорганическими соединениями продукты присоединения, не растворимые в эфире и угле-

водородах. Эти производные при обработке водой регенерируют фенхон и углеводород, соответствующий используемому магнийорганическому соединению. Были приготовлены следующие соединения:

$$C_6H_5MgBr \cdot C_{10}H_{16}O; \quad o\text{-}CH_3C_6H_4MgBr \cdot C_{10}H_{16}O; \quad p\text{-}CH_3C_6H_4MgBr \cdot C_{10}H_{16}O.$$

Длительным нагреванием в присутствии большого количества растворителя эти соединения переводятся в магниевые производные третичных спиртов».

Поскольку автор не приводит анализов, ничего не пишет о выделении этих осадков и, повидимому, работал с реакционной смесью, то найденный им при разложении углеводород можно отнести за счет находящегося в растворе не прореагировавшего магнийорганического соединения, особенно, если учесть, что осадка выпадает мало. Нахождение при этом фенхона также несомненно. При длительном нагревании реакционной смеси (60 час. в эфиро-толуольной смеси для фенильного производного) Леруаду удалось получить малые количества третичных спиртов (7% для фенилфенхилового спирта). Однако нет доказательств, что эти спирты образовывались из осадка, а не из находившихся в растворе фенхона и бромистого фенилмагния.

В своей работе мы старались избежать ошибок, допущенных Леруадом. Все опыты, требующие отсутствия кислорода и влаги, проводились в атмосфере чистого сухого азота. Осадок отфильтровывался через стеклянный фильтр, многократно промывался абсолютным эфиром, высушивался в токе азота и анализировался. Дальнейшая работа велась только с таким осадком.

Как показали опыты, анализ осадка резко не соответствует формуле, данной Леруадом, так же как и карбиноляту. Найдено отношение Mg: Br = 1 : 1,4, Br 40,68%, Mg 8,80%; для комплекса же, предложенного Леруадом, должно быть Br 24,02%, Mg 7,27%, отношение Mg : Br = 1 : 1. Выход осадка очень мал, всего 3,6% (от теорет.), считая на C_6H_5MgBr. $C_{10}H_{16}O$. Если отфильтрованный от осадка раствор быстро перелить на воздухе в другой сосуд, то через некоторое время фильтрат снова отделяет небольшое количество такого же осадка. Малые количества получаемого вещества, медленное выделение фильтратом осадка при стоянии на воздухе, наличие в растворе значительного количества дифенила — все эти факты навели нас на мысль, что выпадение осадка связано с окислительными процессами. Действительно, если вести реакцию в обычных условиях, без азота, то осадка получается значительно больше, причем выделяется он постепенно.

При разложении вещества водой получаются эфир и фенхон, бензол обнаружить не удаётся. Бензофеноном можно вытеснить фенхон из комплекса, при этом не образуется трифенилкарбинол — продукт взаимодействия с бензофеноном бромистого фенилмагния, предполагаемого Леруадом в комплексе; бензил также вытесняет фенхон из комплекса, но и здесь не был обнаружен дифенилбензоилкарбинол (неожиданно получена бензиловая кислота). Бензильная перегруппировка шла в аналогичных условиях и при действии на бензил основной магниевой соли $MgBr_2.MgBrOH.2(C_2H_5)_2O$. В литературе не описана бензильная перегруппировка под действием столь слабощелочных реагентов.

Явное отсутствие бромистого фенилмагния в осадке, комплексная природа осадка, проявляющаяся в той легкости, с которой отделяется фенхон при действии замещающих реагентов (вода, кетоны), связь образования осадка с окислительными процессами,— все это приводит к выводу о строении этого комплекса, как комплекса фенхона с основными магниевыми солями $[MgBr_2.MgBrOH.2C_{10}H_{16}O.(C_2H_5)_2O]$, а не с бромистым фенилмагнием, как утверждает Леруад. Действительно, если обработать фенхоном соль состава $MgBr_2.MgBrOH.2(C_2H_5)_2O$, полученную

при осторожном окислении кислородом воздуха эфирного раствора бромистого фенилмагния, то образуется комплекс, содержащий фенхон, по свойствам идентичный исследуемому.

Как уже было отмечено вначале, при реакциях фенхона с бромистым фенилмагнием, бромистым *o*-толилмагнием и бромистым *p*-толилмагнием соответствующие третичные спирты получаются лишь с незначительными выходами. В 1946 г., в связи с исследованиями свойств терпенов, Наметкин и Обтемперанская [7] улучшили методику, заменив диэтиловый эфир дибутиловым, что дало возможность повысить температуру нагревания до 110°; кроме того, ими вводился в реакцию двойной избыток бромистого фенилмагния. Таким образом им удалось повысить выход третичного спирта с 7 до 36%.

Мы применили для синтеза фенил- и *p*-толилфенхиловых спиртов литийорганические соединения.

(фенхон, O) $+ C_6H_5Li \longrightarrow$ (C_6H_5, OLi)

Условия реакции очень мягкие: при комнатной температуре к эфирному раствору фениллития или *p*-толиллития постепенно добавляется фенхон и после получасового перемешивания реакционная смесь разлагается водой. Арилфенхиловые спирты получаются с хорошими выходами (70%).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие фенхона с бромистым фенилмагнием. К 53,3 мл отфильтрованного эфирного раствора бромистого фенилмагния с концентрацией 0,3395 г C_6H_5MgBr в 1 мл прибавлено 15,2 г фенхона. При этом выпал кристаллический осадок 1,2 г. Последний отфильтрован, промыт 6 раз эфиром и высушен в токе азота. Под микроскопом в сухом вазелиновом масле кристаллы представляют собой правильные шестигранные пластинки.

Найдено %: Br 40,68, Mg 8,80

Осадок не растворим в эфире, бензоле, диоксане; растворим в расплавленных бензофеноне, бензиле, но при этом освобождает фенхон. На воздухе расплывается. При разложении осадка раствором NH_4Cl получаются эфир и фенхон.

Вытеснение фенхона бензофеноном из комплекса. К 5 г расплавленного бензофенона прибавлено 2 г осадка, полученного при взаимодействии фенхона с бромистым фенилмагнием. При этом наблюдалось вспенивание смеси, а также растворение осадка. Полученная смесь подвергнута перегонке в вакууме (в токе азота). При 81° (21 мм) отогналось 0,55 г фенхона. Обратно выделено 4,4 г неизмененного бензофенона с т. пл. 45°, который не дает красного окрашивания с концентрированной H_2SO_4, что указывает на отсутствие даже примеси трифенилкарбинола и еще раз подчеркивает отсутствие гриньярова реактива в осадке.

Взаимодействие бензила с комплексом. К 1,1630 г бензила (т. пл. 93°), расплавленному в колбочке Клайзена, добавлено постепенно 1,7 г комплекса, полученного при взаимодействии фенхона с бромистым фенилмагнием. При этом наблюдалось вскипание смеси с последующим растворением осадка в бензиле. Раствор принял красно-бурый цвет. Для полного удаления эфира смесь осторожно подогрета. При 81° (21 мм) отогналось 0,45 г фенхона. К остатку после охлаждения добавлены 2*N* HCl и эфир. Эфирный слой отделен, а водный слой дважды экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки обработаны 10%-ным раствором NaOH, щелочная вытяжка

подкислена концентрированной HCl. Получено 0,55 г бензиловой кислоты с т. пл. 149°. Смешанная проба с заведомой бензиловой кислотой не дает понижения точки плавления.

Получение $MgBr_2 \cdot MgBrOH \cdot 2(C_2H_5)_2O$. Эфирный раствор бромистого фенилмагния, полученный из 6 г магния, 39 г бромбензола в 120 мл абсолютного эфира, отфильтрован и перенесен в реакционную колбу. Над поверхностью раствора очень медленно пропускался воздух, лишенный CO_2. Время от времени включалась мешалка для обновления поверхности. Через 3 часа начали выпадать крупные кристаллы. Опыт продолжался 2 дня. Кристаллы отфильтрованы, промыты несколько раз небольшими порциями абсолютного эфира до исчезновения запаха дифенила и высушены в токе азота. Вес осадка 8,4 г.

Найдено %: Br 52,72, Mg 10,73

Эти данные хорошо согласуются с формулой Холройда [8] $MgBr_2.MgBrOH.2(C_2H_5)_2O$ и с его экспериментальными данными: Br 53%, Mg 10,86%. Высушенный осадок представляет собой кристаллический порошок, не растворимый в обычных органических растворителях, на воздухе саморазогревается, при разложении водой выделяется эфир.

Действие фенхона на $MgBr_2.MgBrOH.2(C_2H_5)_2O$. В склянку с пришлифованной пробкой помещено 8,55 г $MgBr_2.MgBrOH.2(C_2H_5)_2O$, затем 11,4 г фенхона и 100 мл абсолютного эфира. Смесь встряхивалась в течение 30 час. Осадок отфильтрован, 6 раз промыт эфиром и высушен в токе азота. Полученный осадок представляет собой бесцветный порошок, имеющий запах фенхона.

Найдено %: Br 41,21, Mg 9,33

Комплексная соль на воздухе расплывается, при разложении водой получаются эфир и фенхон. По свойствам (разложение водой, вытеснение фенхона бензофеноном и бензилом) осадок тождествен веществу, полученному при взаимодействии бромистого фенилмагния с фенхоном.

трет-Фенилфенхиловый спирт. Опыт проводился в атмосфере азота. Эфирный раствор фениллития, полученный из 5 г лития, 50 г бромбензола и 100 мл абсолютного эфира, отфильтрован в сосуд Шленка. Концентрация определена ацидиметрически и найдена равной 0,0933 г C_6H_5Li в 1 мл. В реакционную колбу помещено 6,87 г (0,08 мол.) фениллития в виде вышеуказанного эфирного раствора. Через капельную воронку при перемешивании постепенно добавлено 10 г (0,065 мол.) фенхона. После этого реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре еще полчаса. Затем добавлена вода. Эфирный слой отделен, промыт водой и высушен сернокислым магнием. Эфир отогнан. Остаток перегнан в вакууме. Получено 10,6 г (70% от теорет.) фенилфенхилового спирта с т. кип. 167—168° (14 мм). Литературные данные: т. кип. 166—167° (13 мм) [6].

трет-*p*-Толилфенхиловый спирт. *p*-Толиллитий получен аналогично фениллитию из 2 г лития, 24 г *p*-бромтолуола и 70 мл абсолютного эфира. После непродолжительного отстаивания раствор отфильтрован в сосуд Шленка. Концентрация определена ацидиметрически и найдена равной 0,0653 г $CH_3C_6H_4Li$ в 1 мл.

В реакционную колбу помещено 5,91 г (0,06 мол.) *p*-толиллития в виде эфирного раствора и при перемешивании добавлено 7,34 г (0,048 мол.) фенхона. Наблюдалось слабое разогревание. Перемешивание велось еще полчаса при комнатной температуре. Реакционная смесь разложена водой. Эфирный слой отделен, промыт водой и высушен сернокислым магнием. Эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме. Получено 8,17 г (69% от

теорет.) трет-*p*-толилфенхилового спирта с т. кип. 177° (15 мм) и т. пл. 47—52°.

Найдено %: C 83,61, H 9,90
$C_{17}H_{22}O$. Вычислено %: C 83,61, H 9,84

Третичный спирт очень хорошо растворяется в обычных органических растворителях. Литературные данные: т. кип. 180—181° (15 мм) [6].

ВЫВОДЫ

1. Исследован осадок, образующийся при взаимодействии бромистого фенилмагния с фенхоном. Показано, что, вопреки мнению Леруада, это вещество не является комплексом фенхона с бромистым фенилмагнием, а представляет собой комплекс основной магниевой соли и бромистого магния с фенхоном.

2. Получены с хорошими выходами арилфенхиловые спирты (фенил- и *p*-толил) при помощи литийорганических соединений.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 3.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Изв. АН СССР. ОХН **1941**, № 4—5, 499.
2. K. Hess, H. Rheinboldt, Ber. **54**, 2043 (1921); K. Hess, W. Wustrow, Ann. **437**, 256 (1924).
3. J. Meisenheimer, Casper, Ber. **54**, 1655 (1921); J. Meisenheimer, Ann. **442**, 180 (1925); **446**, 73 (1925).
4. A. Klages, Ber. **35**, 2635 (1902).
5. E. P. Kohler, R. Baltzly, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4015 (1932); R. C. Fuson, C. H. Fisher, G. E. Ulliot, W. O. Fugate, J. org. Chem. **4**, 111 (1939); R. C. Fuson, W. O. Fugate, C. H. Fisher, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2362 (1939).
6. J. Leroide, C. r. **148**, 1611 (1909).
7. С. С. Наметкин, С. И. Обтемперанская, Вестник МГУ, № 3—4, 137 (1946).
8. G. Holroyd, Pr. Chem. Soc. **20**, 38 (1904).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Н. А. СЕМЕНОВ

КОНДЕНСАЦИЯ 1,1,1-ТРИХЛОРПРОПЕНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Как было показано двумя авторами этой статьи и Фирстовым [1], 1,1,1-трихлорпропен конденсируется с бензолом в присутствии небольшого количества хлористого алюминия с образованием 3-фенил-1,1-дихлорпропена-1. Считая, что эта реакция может представить интерес в качестве синтетического метода, позволяющего ввести в ароматическую молекулу реакционноспособную группировку $—CH_2CH = CCl_2$, легко, в частности, превращающуюся в остаток пропионовой кислоты, мы изучили взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с хлорбензолом, бромбензолом, анизолом и фенолом.

Реакция бромбензола и хлорбензола с 1,1,1-трихлорпропеном в присутствии $AlCl_3$ течет бурно с разогреванием. При этом в качестве основных продуктов реакции выделены 3-(*p*-бромфенил)- и 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропен-1 соответственно. Строение этих продуктов доказывалось гидролизом их концентрированной серной кислотой с получением с хорошим выходом 3-(*p*-бромфенил)- и 3-(*p*-хлорфенил)-пропионовых кислот, превращенных затем в 6-бромгидриндон и в 6-хлоргидриндон. 3-(*p*-Хлорфенил)-1,1-дихлорпропен-1 и 3-(*p*-бромфенил)-1,1-дихлорпропен-1 присоединяют хлор с образованием 3-(*p*-хлорфенил)-1,1,1,2-тетрахлорпропана и 3-(*p*-бромфенил)-1,1,1,2-третрахлорпропана. Взаимодействие анизола и фенола с 1,1,1-трихлорпропеном в присутствии $AlCl_3$ течет более медленно, чем в случае хлор- и бромбензола, и для окончания реакции требуется нагревание при 80—90° в течение нескольких часов. Соединение, полученное из анизола, оказалось 3-(*p*-метоксифенил)-1,1-дихлорпропеном-1. Строение его доказано окислением 5%-ным щелочным раствором марганцевокислого калия в анисовую кислоту. Конденсация 1,1,1-трихлорпропена с фенолом протекает при нагревании и в отсутствие треххлористого алюминия, но лучше вести реакцию с добавкой $AlCl_3$. При этом выделены как орто-, так и параизомер 3-(оксифенил)-1,1-дихлорпропена-1. Строение этих соединений доказывалось алкилированием их посредством диметилсульфата в 3-(*o*-метоксифенил)-1,1-дихлорпропен-1 и 3-(*p*-метоксифенил)-1,1-дихлорпропен-1, которые при окислении дали соответственно ортометоксибензойную и анисовую кислоты. При гидролизе 3-(*p*-метоксифенил)-1,1-дихлорпропена-1 концентрированной серной кислотой получена сульфированная в ядро 3-(*p*-метоксифенил)-пропионовая кислота, выделенная в виде бариевой соли. При взаимодействии 1,1,1-трихлорпропена с водным раствором фенолята натрия реакция течет с образованием как продуктов С-алкилирования, так и О-алкилирования с образованием смеси орто- и пара-3-(оксифенил)-1,1-дихлорпропенов-1 с 3-фенокси-1,1-дихлорпропеном-1.

Те же продукты получаются и при взаимодействии перечисленных ароматических соединений с 1,1,3-трихлорпропеном-1, но в этом случае реакция течет более трудно и выходы продуктов ниже, чем при реакциях с 1,1,1-трихлорпропеном. Весьма интересно, что реакция 1,1,1-трихлорпропена с фенолом течет и в отсутствие $AlCl_3$; во всех случаях реакция прошла

с аллильной перегруппировкой с образованием дихлорвинильных производных. Образование С-производных при взаимодействии 1,1,1-трихлорпропена с фенолом и фенолятом натрия происходит, очевидно, по механизму перенесения реакционного центра в обеих реагирующих молекулах.

$$R-O-C_6H_4-H \quad CH_2=CH-CCl_2-Cl,$$

где R = H, Na.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация бромбензола с 1,1,1-трихлорпропеном (получение 3-(*p*-бромфенил)-1,1-дихлорпропена-1). К смеси 45 г (0,31 мол.) 1,1,1-трихлорпропена и 196 г (1,24 мол.) сухого бромбензола был прибавлен при энергичном перемешивании 1 г безводного хлористого алюминия; при этом последовало бурное выделение хлористого водорода, и реакция закончилась за 5—10 мин. Охлажденная реакционная смесь обработана водой, нижний слой отделен и высушен над $CaCl_2$. После отгонки бромбензола остаток перегнан в вакууме. При повторной перегонке выделено 61 г (76% от теорет.) вещества с т. кип. 117,5—118° (5 мм); n_D^{20} 1,5830; d_4^{20} 1,5532.

Найдено: *MR* 57,23
$C_9H_7BrCl_2F_4$. Вычислено: *MR* 57,19

Найдено %: C 40,59; 40,61, H 2,71; 2,73; гал. 56,76; 56,77
$C_9H_7Cl_2Br$. Вычислено %: C 40,64; H 2,65; гал. 56,71

Гидролиз 3-(*p*-бромфенил)-1,1-дихлорпропена-1 в *p*-бромгидрокоричную кислоту. Смесь 20 г продукта, полученного в предыдущем опыте, и 50 г 93%-ной H_2SO_4 нагревалась при энергичном перемешивании до 120° в течение часа. По охлаждении реакционная масса была вылита в воду; выделившаяся кислота отфильтрована, промыта и высушена. Выход сырой кислоты 16,7 г (93% от теорет.). Кислота, перекристаллизованная из н.гептана, плавится при 135°. Литературные данные для *p*-бромгидрокоричной кислоты: т. пл. 136° [2].

Найдено %: C 47,50; 47,81; H 4,15; 4,09; H 3,96; Br 34,88
$C_9H_9O_2Br$. Вычислено %: C 47,18; Br 34,54; 34,50

При дегидратировании 6 г сырой кислоты под действием концентрированной H_2SO_4 при 145° получено 3,5 г (63% от теорет.) 6-бромгидриндона, плавившегося после перекристаллизации из водного спирта при 111—112°. Литературные данные для 6-бромгидриндона: т. пл. 111—112° [3].

Найдено %: C 51,25; 51,03; H 3,50; 3,47; Br 37,51; 37,66
C_9H_7OBr. Вычислено %: C 51,21; H 3,34; Br 37,86

Хлорирование 3(*p*-бромфенил)-1,1-дихлорпропена-1 (получение 3-(*p*-бромфенил)-1.1.1,2-тетрахлорпропана). При насыщении 40 г (0,15 мол.) 3-(*p*-бромфенил)-1,1-дихлорпропена-1 сильным током хлора в течение 6 час. при нагревании (60°) достигнут привес в 9,6 г (0,13 мол.). При охлаждении реакционной массы из нее выпал кристаллический осадок, который был отделен и трижды перекристаллизован из этилового спирта.

Получено 32 г (65% от теорет.) вещества с т. пл. 89°.

Найдено %: C 31,58; 31,53; H 2,16; 2,13; гал. 65,95; 65,75
$C_9H_7Cl_4Br$. Вычислено %: C 32,08; H 2,10; гал. 65,82

Конденсация хлорбензола с 1,1,1-трихлорпропеном (получение 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропена-1). Реакция между 45 г (0,31 мол.) 1,1,1-трихлорпропена и 180 г хлорбензола в присутствии 1 г безводного хлористого алюминия течет с саморазогреванием, и для спокойного проведения необходимо реакционную смесь охлаждать. Реакция заканчивается за 5—10 мин. с количественным выделением хлористого водорода. Выделение продукта реакции проводилось, как в опыте с бромбензолом. Получено 51,2 г вещества (74,5% от теорет.), кипящего при 115—116° (6 мм) и 11 г остатка. Для выделенного соединения n_D^{20} 1,5630; d_4^{20} 1,3208.

Найдено: *MR* 54,47
$C_9H_7Cl_3F_4$. Вычислено: *MR* 54,30
Найдено %: C 48,71; 48,94; H 3 24; 3,34; Cl 47,60; 48,04
$C_9H_7Cl_3$ Вычислено %: C 48,79; H 3,19; Cl 48,02

Гидролиз 3(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропена-1 в *p*-хлоргидрокоричную кислоту. Смесь 18 г вещества, полученного в предыдущем опыте, и 60 г 93%-ной H_2SO_4 нагревалась при энергичном перемешивании в течение 45 мин. при 110°. После охлаждения реакционная масса была вылита на лед, выделившаяся кислота отфильтрована, промыта и высушена. Выход сырого продукта 12,3 г (82% от теорет.). После перекристаллизации из водного спирта и из н.гептана получено вещество с т. пл. 122,5—123°. Литературные данные для *p*-хлоргидрокоричной кислоты: т. пл. 122° [4].

Найдено %: C 58,55; 58,38; H 5,06; 5,01
$C_9H_9O_2Cl$. Вычислено %: C 58,55; H 4,91

Проба полученной кислоты нагревалась с двенадцатикратным количеством концентрированной H_2SO_4 при 180°; при этом был получен 6-хлоргидриндон с т. пл. 79—80° (из спирта). Литературные данные для 6-хлоргидриндона: т. пл. 79—80° [4].

Хлорирование 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропена-1 (получение 3-(*p*-хлорфенил)-1,1,1,2-тетрахлорпропана). 79 г 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропена-1 насыщали током хлора в течение 2 час., поддерживая охлаждением температуру смеси 30°. По достижении привеса в 25 г реакционная масса была охлаждена, выпавший кристаллический продукт отделен и перегнан при 142—143° (5 мм). Выход 81 г (78% от теорет.). После многократной перекристаллизации из этилового спирта вещество имело т. пл. 90°.

Найдено %: C 37,14; 37,34; H 2,87; 2,85; Cl 61,04; 61,04
$C_9H_7Cl_5$. Вычислено %: C 36,96; H 2,41; Cl 60,63

Конденсация анизола с 1,1,1-трихлорпропеном (получение 3-(*p*-метоксифенил)-1,1-дихлорпропена-1). Смесь 44 г (0,30 мол.) 1,1,1-трихлорпропена, 93 г (0,86 мол.) анизола и 2 г $AlCl_3$ нагревалась при 90° в течение 3 час. В процессе реакции было добавлено еще 5 г $AlCl_3$. По окончании реакции охлажденная смесь разбавлена водой и экстрагирована хлороформом. Экстракт высушен над $CaCl_2$. После отгонки растворителя и избытка анизола остаток перегнан в вакууме. При повторной перегонке была выделена фракция с т. кип. 118—119° (5 мм); n_D^{20} 1,5486; d_4^{20} 1,2307; выход 48 г, (74% от теорет.)

Найдено: *MR* 56,08
$C_{10}H_{10}OCl_2F_4$. Вычислено: *MR* 55,69;

Найдено %: C 55,34; 55,54; H 4,74; 4,75; Cl 32,69; 32,54
$C_{10}H_{10}OCl_2$. Вычислено %: C 55,32; H 4,61; Cl 32,67

При окислении полученного соединения 5%-ным раствором марганцевокислого калия в щелочной среде получена с выходом 90% (от теорет.) *p*-метоксибензойная кислота с т. пл. 184,5°.

Найдено %: C 63,42; 63,56; H 5,39; 5,41
$C_8H_8O_3$. Вычислено %: C 63,15; H 5,30

Литературные данные для *p*-метоксибензойной кислоты: т. пл. 184,5° [5].

Конденсация фенола с 1, 1, 1-трихлорпропеном. Смесь 66 г (0,45 мол.) 1,1,1-трихлорпропена, 220 г (2,34 мол.) свежеперегнанного фенола и 4 г $AlCl_3$ нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4 час. После охлаждения и разбавления водой смесь экстрагирована хлороформом. Хлороформенный раствор высушен над $CaCl_2$. После отгонки растворителя и непрореагировавших исходных веществ получено 75 г вещества, перегнавшегося в интервале 100—160° (5 мм). Остаток весил 8 г. При фракционировании полученного вещества на колонке в 40 см выделена фракция с т. кип. 116—117° (3 мм); n_D^{20} 1,5727; d_4^{20} 1,3050; выход 48 г (50% от теорет.).

Найдено: *MR* 51,25
$C_9H_3OCl_2F_4$. Вычислено: *MR* 51,00

Найдено %: C 53,41; 53,29; H 4,10; 4,04; Cl 34,37; 34,38
$C_9H_8OCl_2$. Вычислено %: C 53,23; H 3,97; Cl 34,92

Вторая фракция с т. кип. 130—131° (3 мм) имела: n_D^{20} 1,5732; d_4^{20} 1,3057; выход 21 г (22% от теорет.)

Найдено: *MR* 51,26
$C_9H_8OCl_2F_4$. Вычислено: *MR* 51,00

Найдено %: C 53,44; 53,64; H 4,01; 4,01; Cl 34,89; 34,55
$C_9H_8Cl_2O$. Вычислено %: C 53,23; H 3,97; Cl 34,92

При хранении вещество закристаллизовалось; т. пл. 40,5—41° (из петролейного эфира).

Нижекипящее соединение представляет собой 3-(ортооксифенил)-1,1-дихлорпропен-1, вышекипящее — его параизомер.

При проведении реакции между фенолом и 1,1,1-трихлорпропеном в тех же условиях, но в отсутствие $AlCl_3$, получены те же продукты, но с суммарным выходом в 50% от теорет.

Метилирование продуктов конденсации фенола с 1,1,1-трихлорпропеном. Вещество с т. кип. 116° (3 мм), полученное в предыдущем опыте, метилировалось эквимолекулярным количеством диметилсульфата; с почти количественным выходом получено соединение с т. кип. 109° (4,5 мм); n_D^{20} 1,5525; d_4^{20} 1,2372.

Найдено: *MR* 56,13
$C_{10}H_{10}OCl_2F_4$. Вычислено: *MR* 55,69

Найдено %: C 55,13; 55,02; H 4,69; 4,50; Cl 32,57; 32,18
$C_{10}H_{10}OCl_2$. Вычислено %: C 55,32; H 4,61; Cl 32,67

Окислением этого соединения марганцевокислым калием в щелочной среде получена с выходом 85% *o*-метоксибензойная кислота с т. пл. 98,5°.

Найдено %: C 63,08; 63,00; H 5,27; 5,44
$C_8H_8O_3$. Вычислено %: C 63,15; H 5,30

Литературные данные для *o*-метоксибензойной кислоты: т. пл. 98,5° [6].

Метилированием второго изомера с т. кип. 130° (3 мм) получено метоксипроизводное, по константам идентичное с 3-(*p*-метоксифенил)-1,1-

дихлорпропеном-1, полученным конденсацией анизола с 1,1,1-трихлорпропеном. Смешанная проба метоксибензойных кислот, полученных окислением обоих образцов метоксифенилдихлорпропенов, депрессии температуры плавления не показала.

Взаимодействие фенолята натрия и 1,1,1-трихлорпропена. Раствор 1 мол. фенола, 1 мол. едкого натра и 0,25 мол. 1,1,1-трихлорпропена в 100 мл этилового спирта нагревался на кипящей водяной бане в течение 6 час. Реакционная смесь была разбавлена водой и, после добавления избытка водного NaOH, экстрагирована эфиром. Эфирный раствор высушен над $CaCl_2$. После отгонки растворителя из остатка выделено 12 г нейтрального вещества, повидимому, представляющего собой 3-фенокси-1,1-дихлорпропен-1 с т. кип. 103—104° (7 мм); n_D^{20} 1,5534; d_4^{20} 1,2718.

Найдено %: C 52,90; 53,07: H 3,69; 3,79; Cl 34,85
Вычислено %: C 53,23; H 3,97; Cl 34,92

Найдено: *MR* 51,13
$C_9H_8OCl_2F_4$. Вычислено: *MR* 51,12

При подкислении щелочного раствора выделилось 16 г масла, которое оказалось смесью двух изомерных 3-(оксифенил)-1,1-дихлорпропенов-1.

Гидролиз 3-(*p*-метокси-фенил)-1,1-дихлорпропена-1. Нагревали 10 г p-$CH_3OC_6H_4CH_2CH = CCl_2$ в течение 20 мин. при 100—110° с 30 г 90%-ной H_2SO_4 до прекращения выделения HCl. Реакционная масса была вылита в воду и обработана избытком $BaCO_3$ при нагревании. Выпавший осадок $BaSO_4$ отфильтрован, маточник упарен до начала кристаллизации и высажен спиртом. Выделившаяся бариевая соль сульфокислоты была очищена переосаждением из воды спиртом и высушена над P_2O_5 в вакууме. Выход ~90% от теорет.

Найдено %: C 36,16; 36,98; H 3,53; 3,41; S 9,70; 9,86
$Ba[SO_3C_6H_3(OCH_3)CH_2CH_2COOH]_2$. Вычислено %: C 36,62; H 3,38; S 9,78

Гидролиз 3-фенил-1,1-дихлорпропена-1. 52 г $C_6H_5CH_2CH = CCl_2$ гидролизовали 180 г 92%-ной H_2SO_4 в течение 20—30 мин. при 55—60°. Если реакционную массу оставить на ночь на холоду, выпадает кристаллическая свободная сульфокислота с выходом 95%. Чистая сульфофенилпропионовая кислота была выделена при пропускании водного раствора бариевой соли ее через катионит с последующим упариванием раствора и высушиванием в вакууме в пистолете Фишера с обогревом парами метанола. Получены бесцветные, быстро темнеющие гигроскопические кристаллы.

Найдено %: C 43,09; 43,18: H 4,77; 4,71; S 12.62; 12,55
$C_6H_4(SO_3H)CH_2CH_2CO_2H.H_2O$. Вычислено %: C 43,54; H 4,87; S 12,92

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции конденсации 1,1,1-трихлорпропена с бромбензолом, хлорбензолом и анизолом и выделены в индивидуальном виде ранее неизвестные соединения строения: p-$BrC_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$; p-$ClC_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$; p-$CH_3OC_6H_4CH_2CH = CCl_2$.

2. Найдено, что 1,1,1-трихлорпропен, взаимодействуя с фенолом в присутствии $AlCl_3$ и без него, образует смесь продуктов строения: o-$HOC_6H_4CH_2CH = CCl_2$ и p-$HOC_6H_4CH_2CH = CCl_2$. При проведении указанной конденсации с фенолятом натрия в спиртовой среде, кроме вышеуказанных пара- и орто-изомеров, имеет место образование также и феноксипроизводного строения: $C_6H_5OCH_2CH = CCl_2$.

3. Показано, что 3-(*p*-хлорфенил)-1,1-дихлорпропен-1 и 3-(*p*-бромфенил)-1,1-дихлорпропен-1 присоединяют хлор с образованием соединений строения: $p\text{-}ClC_6H_4CH_2CHCl \cdot CCl_3$ и $p\text{-}BrC_6H_4CH_2CHClCCl_3$.

4. Изучен гидролиз посредством концентрированной серной кислоты соединений строения: $p\text{-}ClC_6H_4CH_2CH = CCl_2$; $p\text{-}BrC_6H_4CH_2CH = CCl_2$; $p\text{-}CH_3OC_6H_4CCH_2H = CCl_2$ и $C_6H_5CH_2CH = CCl_2$. Найдено, что в первых двух случаях имеет место гладкое образование соответствующих галоидфенилпропионовых кислот. В остальных случаях, наряду с гидролизом дихлорвинильной группы, имело место сульфирование бензольного кольца.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
29.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 5, 505.
2. S. Gabriel, J. Zimmermann, Ber. 13, 1683 (1880).
3. W. Miller, Rohde, Ber. 23, 1891 (1890).
4. W. Miersch, Ber. 25, 2112 (1892).
5. J. F. Eykman, Ber. 22. 2744 (1889).
6. C. Grabe, Ann. 139, 139 (1866).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

К. Н. АНИСИМОВ, Н. Е. КОЛОБОВА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 13. ТИОЭФИРЫ β-АЛКОКСИЭТОКСИВИНИЛФОСФИНОВЫХ, ЭФИРЫ И ТИОЭФИРЫ β-АЛКОКСИЭТОКСИВИНИЛТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

В настоящем сообщении описывается получение и некоторые свойства эфиров и тиоэфиров β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых и β-алкоксиэтоксивинилтиофосфиновых кислот. Литературные данные об эфирах и тиоэфирах непредельных фосфиновых и тиофосфиновых кислот очень ограничены. Нами был найден простой и весьма доступный путь синтеза хлорангидридов β-алкокси(фенокси)винилтиофосфиновых и β-алкоксиэтоксивинилтиофосфиновых кислот действием сероводорода на продукты присоединения пятихлористого фосфора к простым виниловым эфирам [1].

Имея доступные тиохлорангидриды, мы решили получить их производные — эфиры и тиоэфиры — по реакции:

$$ROCH_2-CH_2-O-CH=CHPOCl_2+2NaSR=ROCH_2-CH_2-O-CH=$$
$$=CHPO(SR)_2+2NaCl. \qquad (1)$$

$$ROCH_2-CH_2-O-CH=CHPSCl_2+2NaOR=ROCH_2-CH_2-O-CH=$$
$$=CHPS(OR)_2+2NaCl. \qquad (2)$$

$$ROCH_2-CH_2-O-CH=CHPSCl_2+2NaSR=ROCH_2-CH_2-O-CH=$$
$$=CHPS(SR)_2+2NaCl. \qquad (3)$$

Таким путем нами были получены метиловые, этиловые, дитиоэтиловые эфиры β-метоксиэтоксивинилфосфиновой, β-этоксиэтоксивинилфосфиновой и β-. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислот, а также β-метоксиэтоксивинилтиофосфиновой, β-этоксиэтоксивинилтиофосфиновой и β-н. бутоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислот. Константы полученных соединений представлены в таблице.

Таблица

Формула вещества	Т. кип. °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(SC_2H_5)_2$	150/1	1,5511	1,1435	80
n-$C_4H_9-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPO(SC_2H_5)_2$	186/2	1,5365	1,1180	87
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPS(OCH_3)_2$	119/6	1,4775	1,1624	58
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPS(OC_2H_5)_2$	120/1	1,4760	1,0904	73
$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPS(OCH_3)_2$	127/2	1,4712	1,1321	78
$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPS(OC_2H_5)_2$	133/2	1,4695	1,0781	82
n-$C_4H_9-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPS(OCH_3)_2$	141/1	1,4690	1,0922	83
n-$C_4H_9-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPS(OC_2H_5)_2$	145/1	1,4680	1,0296	80
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPS(SC_2H_5)_2$	157,2	1,5890	1,1579	75
$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPS(SC_2H_5)_2$	176/2	1,5745	1,1417	83

Полные эфиры и дитиоэфиры β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых и β-алкоксиэтоксивинилтиофосфиновых кислот представляют собой жидкости, которые перегоняются только в вакууме, имеют несколько неприятный запах, растворяются во всех органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловый эфир β-метоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты $CH_3OCH_2CH_2OCH = CHPS(OCH_3)_2$. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником помещены 40 мл абсолютного метилового спирта, 2,3 г металлического натрия. К полученному метилату натрия при охлаждении ледяной водой и перемешивании постепенно прилито 10,85 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты. По окончании прибавления хлорангидрида реакционная смесь разбавлена 100 мл абсолютного эфира и оставлена на ночь. На следующий день после 2-часового прогревания на водяной бане при 35° эфирный слой слит, а осадок несколько раз промыт эфиром. После разгонки в вакууме получено 6,5 г вещества (58% от теорет.) с т. кип. 119° (2 мм); n_D^{20} 1,4775; d_4^{20} 1,1624.

Найдено %: P 13,64; 13,63
$C_7H_{15}O_4PS$. Вычислено %: P 13,71

Этиловый эфир β-метоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты $CH_3OCH_2CH_2OCH = CHPS(OC_2H_5)_2$. 11,85 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты прибавлено при охлаждении и медленном перемешивании к этилату натрия, приготовленному из 2,3 г натрия и 60 мл абсолютного этилового спирта. По окончании реакции смесь разбавлена 120 мл абсолютного эфира и оставлена на ночь. На следующий день после прогревания на водяной бане эфирный слой слит, а осадок промыт несколько раз эфиром. После просушки над сульфатом натрия и разгонки выделено 10 г вещества (73,5% от теорет.) с т. кип. 120° (1 мм); n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 1,0904.

Найдено %: P 12,19; 12,13
$C_9H_{19}H_4PS$. Вычислено %: P 12,20

Метиловый эфир β-этоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты $C_2H_5OCH_2CH_2OCH = CHPS(OCH_3)_2$. К метилату натрия, приготовленному из 2,3 г натрия и 50 мл абсолютного метилового спирта при охлаждении и перемешивании постепенно прибавлены 12,45 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты. По окончании прибавления хлорангидрида смесь разбавлена 100 мл эфира. На следующий день после обработки вышеописанным методом получено 9,7 г вещества (78% от теорет.) с т. кип. 127° (2 мм); n_D^{20} 1,4712; d_4^{20} 1,1321.

Найдено %: P 12,95; 12,84
$C_8H_{17}O_4PS$. Вычислено %: P 12,84

Этиловый эфир β-этоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты $C_2H_5OCH_2CH_2OCH = CHPS(OC_2H_5)_2$. 12,45 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты постепенно прибавлены при перемешивании и охлаждении к этилату натрия, приготовленному из 50 мл абсолютного этилового спирта и 2,3 г натрия. После прибавления всего хлорангидрида реакционная смесь разбавлена 100 мл эфира и оставлена на ночь. На следующий день эфирный слой слит, а осадок промыт несколько раз эфиром. В результате вакуумной разгонки выделено 11,4 г вещества (82% от теорет.) с т. кип. 133°(2 мм); n_D^{20} 1,4695; d_4^{20} 1,0781.

Найдено %: P 10,15; 10,14
$C_{10}H_{21}O_4PS$. Вычислено %: P 10,10

Метиловый эфир β-н. бутоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты $n\text{-}C_4H_9OCH_2CH_2OCH = CHPS(OCH_3)_2$. 8 г хлорангидрида β-н.бутоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты постепенно прилито при перемешивании и охлаждении к метилату натрия, приготовленному из 50 мл абсолютного метилового спирта и 1,3 г натрия. По окончании реакции смесь разбавлена 110 мл абсолютного эфира. На следующий день после прогревания на водяной бане в течение 2 час. эфирный слой слит, осадок промыт многократно эфиром. Эфирный раствор реакционной смеси высушен над сульфатом натрия и разогнан. Выделено 6,5 г вещества (83% от теорет.) с т. кип. 141° (1 мм); n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 1,0922.

Найдено %: P 10,77; 10,95
$C_{10}H_{21}O_4P$. Вычислено %: P 11,19

Этиловый эфир β-н. бутоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты $n\text{-}C_4H_9OCH_2CH_2OCH = CHPS(OC_2H_5)_2$. К этилату натрия, приготовленному из 60 мл абсолютного этилового спирта и 2,3 г натрия при перемешивании прибавлено 18,9 г хлорангидрида β-н. бутоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты. После прибавления хлорангидрида смесь разбавлена 120 мл абсолютного эфира. На следующий день после проведения вышеописанных операций выделено 17 г вещества (80% от теорет.) с т. кип. 145° (1 мм); n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,0296.

Найдено %: P 10,51; 10,32
$C_{12}H_{25}O_4PS$. Вычислено %: P 10,47

Дитиоэтиловый эфир β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3OCH_2CH_2OCH = CHPO(SC_2H_5)_2$. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником в среду абсолютного эфира помещены 2,3 г мелкодисперсного металлического натрия, приготовленного по Брюлю. При охлаждении смесью (лед + соль) и медленном перемешивании по каплям прибавлено 8 г этилмеркаптана. На следующий день полученный меркаптид натрия был прогрет на водяной бане при 35°, а затем при новом охлаждении постепенно при перемешивании прибавлено 10,95 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты. После прибавления хлорангидрида реакционная смесь оставлена на ночь, а затем после прогревания на водяной бане в течение 2,5 час. при 35° эфирный слой был слит, осадок же многократно промыт эфиром. Эфирный фильтрат просушен над сульфатом натрия и разогнан. Получено 10 г вещества (80% от теорет.) с т. кип. 150° (1 мм); n_D^{20} 1,5511; d_4^{20} 1,1435.

Найдено %: P 11,49; 11,49
$C_9H_{19}O_3PS_2$. Вычислено %: P 11,48

Дитиоэтиловый эфир β-н.бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_4H_9OCH_2CH_2OCH{=}CHPO(SC_2H_5)_2$. 12 г хлорангидрида β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты прибавлены постепенно при перемешивании к этилмеркаптиду натрия, приготовленному в среде абсолютного эфира из 2,3 г мелкодисперсного металлического натрия и 8 г этилмеркаптана. По окончании реакции получено 12,5 г вещества (87% от теорет.) с т. кип. 186° (2 мм); n_D^{20} 1,5365; d_4^{20} 1,1180.

Найдено %: P 9,82; 9,91
$C_{12}H_{25}O_3PS_2$. Вычислено %: P 9,93

Дитиоэтиловый эфир β-метоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты $CH_3OCH_2CH_2OCH = CHPS(SC_2H_5)_2$. В трехгорлую колбу с мешалкой в среду абсолютного эфира помещено 2,3 г металлического натрия, приготовленного по Брюлю, и при перемешивании и охлаждении льдом постепенно прибавлено 9 г этилмеркаптана. К полученному этилмеркаптиду

натрия на следующий день при перемешивании прилито 11,75 г хлорангидрида β-метоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты. После обработки реакционной смеси вышеописанным методом получено 11 г вещества (75% от теорет.) с т. кип. 157° (2 мм); n_D^{20} 1,5890; d_4^{20} 1,1579.

Найдено %: Р 10,87; 10,88
$C_9H_{19}O_2PS_3$. Вычислено %: Р 10,83

Дитиоэтиловый эфир β-этоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты. $C_2H_5OCH_2CH_2OCH = CHPS(SH_2H_5)_2$. К меркаптиду натрия, приготовленному из 9 г этилмеркаптана и 2,3 г мелкодисперсного натрия в среде абсолютного эфира, постепенно прилиты 12,45 г хлорангидрида β-этоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты. На следующий день после 2-часового прогревания на водяной бане при 35° эфирный слой слит, осадок многократно промыт эфиром. Эфирный фильтрат высушен над сульфатом натрия и разогнан. Получено 12,5 г вещества (83% от теорет.) с т. кип. 176° (1 мм); n_D^{20} 1,5745; d_4^{20} 1,1417.

Найдено %: Р 10,44; 10,46
$C_{10}H_{21}O_2P_3$. Вычислено %: Р 10,33

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии хлорангидридов β-алкоксиэтоксивинилтиофосфиновых кислот с метилатом и этилатом натрия получены метиловые и этиловые эфиры β-метоксиэтоксивинилтиофосфиновой — этоксиэтоксивинилтиофосфиновой и β-н.бутоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислот.

2. В результате реакции хлорангидридов β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых и β-алкоксиэтоксивинилтиофосфиновых кислот с этилмеркаптидом получены дитиоэтиловые эфиры β-метоксиэтоксивинилфосфиновой, β-этоксиэтоксивинилфосфиновой, β-н.бутоксиэтоксивинилфосфиновой, а также β-алкоксиэтоксивинилтиофосфиновых кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 9, 799

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

К. Н. АНИСИМОВ и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 14. ПОЛНЫЕ ЭФИРЫ β-ФЕНИЛВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ранее нами были описаны полные эфиры β-алкокси(фенокси)-винилфосфиновых кислот [1—3]. В настоящем сообщении приводятся данные по синтезу и некоторым свойствам полных эфиров β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Синтез указанного типа соединений осуществлен действием спиртов в присутствии пиридина на дихлорангидрид β-фенилвинилфосфиновой кислоты, который был впервые получен и охарактеризован нами [4]. Метиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты представляет собой белое кристаллическое вещество (т. пл. 41—42°), растворимое во многих органических растворителях и в воде. Остальные эфиры — прозрачные маслообразные с характерным запахом жидкости, растворимые в обычных органических растворителях, но не растворимые в воде. Свойства полученных соединений представлены в таблице.

Таблица

Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
C_6H_5—CH=CHPO$(OCH_3)_2$	129 (2) 41—42		
C_6H_5—CH=CHPO$(OC_2H_5)_2$	138 (2)	1,5325	1,1082
C_6H_5—CH=CHPO$(OC_3H_7—n)_2$	158 (2)	1,5230	1,0700
C_6H_5—CH=CHPO$(OC_3H_7—i)_2$	137 (1)	1,5164	1,0547
C_6H_5—CH=CHPO$(OC_4H_9—n)_2$	172—173 (2)	1,5153	1,0403
C_6H_5—CH=CHPO$(OC_4H_9—i)_2$	159 (2)	1,5130	1,0342
C_6H_5—CH=CHPO$(OC_3H_5)_2$	159 (2)	1,5445	1,1076
C_6H_5—CH=CHPO$(OC_6H_{13}—n)_2$	187,5 (2)	1,5500	1,0054
C_6H_5—CH=CHPO$(OC_7H_{15}—n)_2$	213 (2)	1,5020	0,9888
C_6H_5—CH=CHPO$(OCH_2—CH_2—O—CH_3)_2$	176 (2)	1,5246	1,1501
C_6H_5—CH=CHPO$(OCH_2—CH_2—O—C_2H_5)_2$	187 (2)	1,5179	1,1114

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5OCH=CHPO(OCH_3)_2$. 3,2 г абсолютного метилового спирта, 7,9 г пиридина и 40 мл сухого бензола помещены в трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой. При хорошем охлаждении и перемешивании прибавлены 11,05 г хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты, растворенные в 15 мл бензола. После прибавления всего хлорангидрида реакционная

смесь была нагрета 2 часа на водяной бане, затем хлоргидрат пиридина был отфильтрован, фильтрат промыт насыщенным раствором соды, а затем высушен над прокаленным сульфатом натрия. На следующий день от фильтрата отогнан бензол, а остаток перегнан в вакууме. После трех разгонок было выделено 6 г (57% от теорет.) метилового эфира β-фенилвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 129° (2 мм), т. пл. 41—42°.

Найдено %: C 56,42; 56,57; H 6,10; 6,20
$C_{10}H_{13}O_3P$. Вычислено %: C 56,60; H 6,13

Весь следующий ряд эфиров β-фенилвинилфосфиновой кислоты синтезирован по методу, описанному для метилового эфира.

Этиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5OCH{=}{=}CHPO(OC_2H_5)_2$. К 4,6 г этилового спирта и 7,9 г пиридина прибавлено 11,05 г хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Получено 8 г (67% от теорет.) этилового эфира β-фенилвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 138° (2 мм); d_4^{20} 1,1082; n_D^{20} 1,5325.

Найдено %: C 60,11; 60,09; H 7,25; 7,28
$C_{12}H_{17}O_3P$. Вычислено %: C 60,00; H 7,08

н.Пропиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5OCH{=}{=}CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$. К 6 г н.пропилового спирта и 7,9 г пиридина прибавлены 11,05 г хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Получено 10 г (75% от теорет.) н.пропилового эфира β-фенилвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 158° (2 мм); d_4^{20} 1,0700; n_D^{20} 1,5230.

Найдено %: C 62,82; 62,98; H 8,08; 8,11
$C_{14}H_{21}O_3P$. Вычислено %: C 62,67 H 7,83

Изопропиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CH{=}{=}CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$. Условия ведения реакции и количество взятых исходных веществ для синтеза этого соединения были совершенно аналогичны синтезу н. пропилового эфира β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Выделено 3,5 г (26% от теорет.) изопропилового эфира β-фенилвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 137° (1 мм); d_4^{20} 1,0547, n_D^{20} 1,5164.

Найдено %: C 62,81; 63,03; H 7,90; 7,78
$C_{14}H_{21}O_3P$. Вычислено %: C 62,67; H 7,83

н.Бутиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CH{=}{=}CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$. К 7,4 г н. бутилового спирта и 7,9 г пиридина прилиты 11,05 г хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Выделено 12 г вещества (81% от теорет.) с т. кип. 172° (2 мм); d_4^{20} 1,0403; n_D^{20} 1,5153.

Найдено %: C 64,81; 64,78; H 8,52; 8,48
$C_{16}H_{25}O_3P$. Вычислено %: C 64,86; H 8,44

Изобутиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CH{=}{=}CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$. Изобутиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты был получен в тех же условиях, в каких был синтезирован н. бутиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Получен изобутиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты в количестве 10 г (67% от теорет.) с т. кип. 159° (2 мм); n_D^{20} 1,5130; d_4^{20} 1,0342.

Найдено %: C 64,47; 64,46; H 8,32; 8,26
$C_{16}H_{25}O_3P$. Вычислено %: C 64,86; H 8,44

Аллиловый эфир β-фенилвинилфосфиновый кислоты $C_6H_5CH{=}{=}CHPO(OC_3H_5)_2$. К 11,62 г аллилового спирта и 15,8 г пиридина прибавлены 22,1 г хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Получено

15 г (56% от теорет.) аллилового эфира β-фенилвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 159° (2 мм); d_4^{20} 1,1076, n_D^{20} 1,5445.

Найдено %: С 63,53; 63,48; Н 6,71; 6,50
$C_{14}H_{17}O_3P$. Вычислено %: С 63,63; Н 6,43

н.Гексиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CH{=}CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$. К 10,21 г н. гексилового спирта и 7,9 г пиридина прилиты 11,05 г хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Выделено вещество с т. кип. 187,5° (2 мм); d_4^{20} 1,0054; n^{20} 1,5500.

Найдено %: С 68,00; 68,12; Н 9,71; 9,60
$C_{20}H_{33}O_3P$. Вычислено %: С 68,18; Н 9,37

н.Гептиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5 - CH{=}CHPO(OC_7H_{15}\text{-}n)_2$. К 23,2 г абсолютного н. гептилового спирта, 15,8 г пиридина прибавлены 22,1 г хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Выделено 9,2 г вещества (65% от теорет.) с т. кип. 213° (1 мм); n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 0,9888.

Найдено %: Р 7,82; 7,93
$C_{22}H_{37}O_3P$. Вычислено %: Р 8,01

β-Метоксиэтиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5{-}CH{=}CHPO(OCH_2CH_2OCH_3)_2$. К 15,2 г монометилового эфира этиленгликоля и 15,8 г пиридина прилиты 22,1 хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Выделено 20 г вещества с т. кип. 176° (2 мм); d_4^{20} 1,1501; n_D^{20} 1,5246.

Найдено %: Р 10,38; 10,17
$C_{14}H_{21}O_5P$. Вычислено %: Р 10,33

β-Этоксиэтиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5{-}CH = CHPO(OCH_2 - CH_2 - OC_2H_5)_2$. 22,1 г хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты прибавлено к 18 г моноэтилового эфира этиленгликоля и 15,8 г пиридина. После разгонки было выделено 21 г эфира с т. кип. 187° (2 мм); d_4^{20} 1,1114; n_D^{20} 1,5179.

Найдено %: С 58,28; 58,17; Н 7,63; 7,43
$C_{16}H_{25}O_5P$. Вычислено %: С 58,53; Н 7,62

ВЫВОДЫ

Получены и охарактеризованы одиннадцать эфиров β-фенилвинилфосфиновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2, 240.
2. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 3, 425.
3. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 3, 432.
4. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 4, 610.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

К. Н. АНИСИМОВ и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 15. ПОЛНЫЕ ЭФИРЫ β,β′-ФЕНИЛХЛОРВИНИЛФОСФИНОВОЙ И β-ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНФОСФИНОВОЙ КИСЛОТ

Хлорангидрид β,β′-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты вступает в реакцию со спиртами в присутствии пиридина так же, как и все хлорангидриды непредельных фосфиновых кислот [1], т. е. образуются полные эфиры β,β′-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты и хлоргидрат пиридина. Таким путем были получены: метиловый, этиловый, н. пропиловый, изопропиловый, н.бутиловый, изобутиловый и аллиловый эфиры β,β′-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты.

Метиловый эфир β,β′-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты ранее был получен Бергманом и Бонди [2] взаимодействием иодистого метила с серебряной солью β,β′-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты. Авторы дают для этого соединения только температуру кипения.

Все синтезированные эфиры — густые жидкости, растворимые в органических растворителях, при хранении они устойчивы за исключением изопропилового эфира β,β′-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты, который при вакуумной разгонке частично разлагается и полимеризуется в колбе. Все другие эфиры перегоняются в вакууме без разложения. Физические свойства полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Формула соединения	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$C_6H_5CCl{=}CHPO(OCH_3)_2$	148—149 (1)	1,5595	1,2812
$C_6H_5CCl{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	159 (2)	1,5410	1,2070
$C_6H_5{-}CCl{=}CHPO(OC_3H_7{-}н)_2$	166 (2)	1,5288	1,1584
$C_6H_5{-}CCl{=}CHPO(OC_3H_7{-}i)_2$	149 (1)	1,5220	1,1424
$C_6H_5{-}CCl{=}CHPO(OC_4H_9{-}н)_2$	176 (1)	1,5112	1,1202
$C_6H_5{-}CCl{=}CHPO(OC_4H_9{-}i)_2$	165 (1)	1,5188	1,1168
$C_6H_5{-}CCl{=}CHPO(OC_3H_5)_2$	164—165 (1)	1,5504	1,1920

Для метилового эфира β,β′-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты Бергман и Бонди [2] приводят т. кип. 202—203° (14 мм).

Полные эфиры β,β′-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты имеют температуры кипения, удельные веса и показатели преломления выше, чем у полных эфиров β,β′-фенилвинилфосфиновой кислоты. При действии рассчитанного количества спиртового раствора едкого кали на этиловый и изобутиловый эфиры β,β′-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты на холоду выпадает осадок хлористого калия и образуются соответствующие эфиры фенилацетиленфосфиновой кислоты. Эти соединения представляют собой прозрачные жидкости, не растворимые в воде, но растворимые во

многих органических растворителях. Физические константы их приведены в табл. 2.

Таблица 2

Формула соединения	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$C_6H_5C \equiv CPO(OC_2H_5)_2$	155 (1)	1,5312	1,1500
$C_6H_5C \equiv CPO(OC_4H_9—i)_2$	159—161 (1)	1,5090	1,0423

Метиловый эфир β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CCl = CHPO(OCH_3)_2$. 3,2 г абсолютного метилового спирта, 7,9 г пиридина и 50 мл бензола помещены в трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, и капельной воронкой. При хорошем охлаждении и перемешивании по каплям прибавляли 12,77 г хлорангидрида β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты, растворенные в 15 мл бензола. На следующий день реакционная масса была прогрета 2 часа на водяной бане, затем хлоргидрат пиридина отфильтрован, фильтрат трижды промыт насыщенным раствором соды, а потом высушен прокаленным сернокислым натрием. На следующий день от фильтрата отогнан бензол, а остаток перегнан в вакууме. После трех расфракционировок было выделено 6 г (48% от теорет.) метилового эфира β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 148—149° (1 мм); d_4^{20} 1,2812; n_D^{20} 1,5595.

Найдено %: С 49,04; 48,86; Н 5,39; 5,34
$C_{10}H_{12}O_3PCl$. Вычислено %: С 48,68; Н 4,86

Последующий ряд эфиров β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты синтезирован по вышеописанному методу.

Этиловый эфир β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CCl = CHPO(OC_2H_5)_2$. К 4,6 г абсолютного этилового спирта и 7,9 г пиридина прибавлено 12,77 г хлорангидрида β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты. Получено 9 г (65% от теорет.) этилового эфира β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 159° (2 мм); d_4^{20} 1,2070; n_D^{20} 1,5410.

Найдено %: С 52,52; 52,43; Н 6,06; 5,95
$C_{12}H_{16}O_3ClP$. Вычислено %: С 52,45; Н 5,82

Аллиловый эфир β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CCl = CHPO(OC_3H_5)_2$. К 5,8 г аллилового спирта и 7,9 г пиридина прилито 12,77 г хлорангидрида β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты. Выделено 8 г (53% от теорет.) аллилового эфира β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 164—165° (1 мм); d_4^{20} 1,1920; n_D^{20} 1,5504.

Найдено %: С 56,00; 56,15; Н 5,11; 5,17
$C_{14}H_{16}O_3ClP$. Вычислено %: С 56,27 Н 5,36

н. Пропиловый эфир β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CCl = CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$. 12,77 г хлорангидрида β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты постепенно прибавлено к 6 г н.пропилового спирта. Реакция проведена в присутствии 8 г пиридина в среде бензола. Получено 10 г (66% от теорет.) н. пропилового эфира β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 166° (2 мм); d_4^{20} 1,1584; n_D^{20} 1,5288.

Найдено %: С 55,29; 55,26; Н 6,65; 6,72
$C_{14}H_{20}O_3ClP$. Вычислено %: С 55,53; Н 6,61

Изопропиловый эфир β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CCl = CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$. К 6 г изопропилового спирта и 7,9 г

пиридина прибавлено 12,77 г хлорангидрида β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты. Получено 3 г изопропилового эфира β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 149° (1 мм); d_4^{20} 1,1424; n_D^{20} 1,5220.

Найдено %: C 55,68; 55,78; H 6,65; 6,88
$C_{14}H_{20}O_3ClP$. Вычислено %: C 55,53; H 6,61

н. Бутиловый эфир β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CCl = CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$. 12,77 г хлорангидрида β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты прибавлено к 4,7 г н. бутилового спирта. Реакция проведена в присутствии пиридина 7,9 г, в среде бензола. Выделено 12 г (81% от теорет.) н. бутилового эфира β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 176° (1 мм); d_4^{20} 1,1202; n_D^{20} 1,5212.

Найдено %: C 57,89; 58,18; H 7,40; 7,34
$C_{16}H_{24}O_3ClP$. Вычислено %: C 58,09 H 7,26

Изобутиловый эфир β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CCl = CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$. Изобутиловый эфир β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты был получен в тех же условиях, в каких синтезировался н.бутиловый эфир β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты.

Получен изобутиловый эфир β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты в количестве 10 г (60% от теорет.) с т. кип. 165° (1 мм); d_4^{20} 1,1168; n_D^{20} 1,5188.

Найдено %: C 57,96; 57,80; H 7,24; 70,2
$C_{16}H_{24}O_3PCl$. Вычислено %: C 58,09; H 7,26

Этиловый эфир фенилацетиленфосфиновой кислоты $C_6H_5C \equiv CPO(OC_2H_5)_2$. 3,82 г этилового эфира β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты прибавлено к раствору 0,77 г едкого кали в спирте. Тотчас произошло разогревание раствора и выпал осадок хлористого калия. Реакционная смесь нагревалась час на водяной бане, затем осадок был отфильтрован, от фильтрата отогнан спирт, а остаток перегнан в вакууме. Получено 2,6 г вещества с т. кип. 155° (1 мм); n_D^{20} 1,5312, d_4^{20} 1,1500.

Найдено %: P 13,00; 12,96
$C_{12}H_{15}O_3P$. Вычислено %: P 13,02

Изобутиловый эфир фенилацетиленфосфиновой кислоты $C_6H_5C \equiv CPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$. Получен аналогично этиловому эфиру из 17,5 г изобутилового эфира β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты и 3,2 г едкого кали. Выделено 10,8 г вещества с т. кип. 159—161° (1 мм); n_D^{20} 1,5090; d_4^{20} 1,0423.

Найдено %: P 10,59; 10,57
$C_{15}H_{23}O_2P$. Вычислено %: P 10,54

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены и охарактеризованы этиловый, н.пропиловый, изопропиловый, н.бутиловый, изобутиловый и аллиловый эфиры β,β'-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты.

2. Получены и охарактеризованы этиловый и изобутиловый эфиры фенилацетиленфосфиновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2, 240.
2. E. Bergman, A. Bondi, Ber. 66, 278 (1933)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

Л. И. ЗАХАРКИН

ДЕЙСТВИЕ НАТРИЯ НА СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ $CCl_2{=}CH$-ГРУППУ

Пиннер [1,2] впервые исследовал действие металлического натрия иа несимметричную дихлорвинильную группу на примере 1,1-дихлор-ропена-1. Он показал, что при разложении продукта реакции 1,1-ди-хлорпропена-1 и натрия водой выделяется с небольшим выходом метил-цетилен [2], а при действии CO_2 образуется пропиоловая кислота [3]. Іиннер предполагал, что продукт реакции 1,1-дихлорпропена-1 и нат-рия имеет состав $C_3H_4Cl_2Na_2$, а сама реакция протекает по следующему уравнению, и хлористый натрий выделяется только при разложении водой:

$$CH_3CH = CCl_2 + 2Na \rightarrow C_3H_4Cl_2Na_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3C \equiv CH + 2NaCl.$$

3 дальнейшем эта реакция не подвергалась изучению.

В настоящее время, ввиду доступности несимметричных дихлорвиниль-ных производных [4,5], представляло интерес исследовать эту реакцию с препаративной точки зрения, а также выяснить механизм превращения $CCl_2 = CH$-группы в $HC{\equiv}C$-группу, поскольку представления Пин-нера нам казались маловероятными. В согласии с прежними данными мы нашли, что при обработке углекислотой продукта реакции 1,1-дихлор-пентена-1 с натрием образуется пентикарбоновая кислота, а при дей-ствии бензальдегида на продукт реакции 1,1-дихлор-5-диэтиламинопен-тена-1 с натрием получается 1-окси-1-фенил-диэтиламиногексин-2 $C_6H_5CH(OH)C \equiv C - (CH_2)_3N(C_2H_5)_2$. Эти данные показывают, что продукт реакции дихлорвинильного производного с натрием содержит $RC \equiv CNa$ и что при этом от $CCl_2 = CH$-группы удаляется два атома хлора и атом водорода. Вполне естественно, что хлор выделяется в виде хлористого на-трия. Оказалось, что при реакции выделяется лишь незначительное ко-личество водорода (2,5% от теорет.), и только при разложении продукта реакции водой освобождается необходимое количество водорода (полмоля водорода на моль дихлорвинильного производного). Было найдено также, что в реакцию необходимо брать 4 г-атома натрия на один моль дихлорви-нильного производного, а не 2 г-атома натрия, как указывал Пиннер. Эти результаты могут быть объяснены предположением, что водород из $CCl_2 = CH$-группы связывается в гидрид натрия, и реакция дихлорви-нильного производного с натрием может быть представлена следующим уравнением:

$$RCH = CCl_2 + 4Na \rightarrow RC \equiv CNa + NaH + 2NaCl.$$

Образование $RC \equiv CNa$ может происходить таким образом:

$$RCH = CCl_2 + 2Na \rightarrow \left[R - CH = C \begin{matrix} Cl \\ Na \end{matrix} \right] \rightarrow RC \equiv CCl + NaH \xrightarrow{2Na} RC \equiv CNa.$$

Подтверждение этого механизма реакции можно видеть в образовании некоторого количества монозамещенных ацетиленов и гидридов натрия

или лития, которое наблюдалось в ряде случаев при действии натрия или лития на моногалоидпроизводные олефинов типа RCH = CHX [6, 7]. Замена атома хлора в RC ≡ C — Cl на натрий происходит очень легко [8]. Изучение действия натрия на дихлорвинильные производные показало, что реакция проходит довольно гладко и в большинстве исследованных случаев дает монозамещенные ацетилены с выходом 60—80%.

Свойства и выходы полученных монозамещенных ацетиленов указаны в таб. 1. В случае β,β-дихлорстирола нам не удалось получить хороший выход фенилацетилена из-за невозможности довести реакцию до конца. В случае 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 с удовлетворительным выходом была выделена смесь продуктов, состоящая в основном из фенилаллена. На примере 1,1,3-трихлор-5-диэтиламинопентена-1 было показано, что CCl_2 = CCl-группа при действии натрия превращается в HC ≡ C-группу:

$$(C_2H_5)_2N(CH_2)_3CCl = CCl_2 + 4Na \rightarrow (C_2H_5)_2N(CH_2)_3C \equiv CNa + 3NaCl.$$

Выход 5-диэтиламинопентина-1 хороший. Из 5-этоксипентина-1 через магнийбромпроизводное при действии бензальдегида с хорошим выходом получен 1-окси-1-фенил-5-этоксигексин-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1-Дихлорнонен-1. 60 г 1,1,1-трихлорнонана и 3 г безводного хлорного железа нагревалась при 60—75° до прекращения выделения хлористого водорода. Смесь охлаждали, отфильтровывали от хлорного железа, фильтрат разбавляли хлороформом и промывали соляной кислотой. При фракционировании на колонке получено 39,4 г (77,5% от теорет.) 1,1-дихлорнонена-1, т. кип. 85—86° (7 мм); n_D^{20} 1,4597; d_4^{20} 1,0106; найдено *MR* 52,84; вычислено *MR* 53,03.

Найдено %: C 55,21; 55,26; H 8,02; 8,11
$C_9H_{16}Cl_2$. Вычислено %: C 55,38; H 8,20

1,1-Дихлор-5-этоксипентен-1. Раствор 40 г 1,1,5-трихлорпентена-1 и этилата натрия (из 6,5 г натрия) в 85 мл абсолютного спирта нагревали в течение 4 час. и после охлаждения выливали в воду. Выделившееся масло экстрагировали хлороформом. При перегонке в вакууме получено 29,3 г (69% от теорет.) 1,1-дихлор-5-этоксипентена-1, т. кип. 79—81° (11 мм); n_D^{20} 1,4642; d_4^{20} 1,1101; найдено *MR* 45,50; вычислено *MR* 45,44.

Найдено %: C 46,02; 45,88; H 6,75; 6,72
$C_7H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: C 45,90; H 6,55

1,1-Дихлор-7-этоксингептен-1. Раствор 40 г 1,1,7-трихлоргептена-1 и этилата натрия (из 6 г натрия) в 80 мл абсолютного спирта нагревался 6 час. Получено 32,4 г (77% от теорет.) 1,1-дихлор-7-этоксигептена-1, т. кип. 114—116° (15 мм); n_D^{20} 1,4622; d_4^{20} 1,0603; найдено *MR* 54,71; вычислено *MR* 54 68.

Найдено %: C 50,91; 51,04; H 7,45; 7,50
$C_9H_{16}Cl_2O$. Вычислено %: C 51,23; H 7,58

1,1-Дихлор-9-этоксинонен-1 получен аналогично 1,1-дихлор-7-этоксигептену-1 с выходом 73,5%, т. кип. 88—89° (1 мм); n_D^{20} 1,4669; d_4^{20} 1,1054; найдено *MR* 63,81; вычислено *MR* 64,00.

Найдено %: C 55,45; 55,41; H 8,21; 8,32
$C_{11}H_{20}Cl_2O$. Вычислено %: C 55,23 H 8,36

Таблица 1

Формула вещества R—C≡CH	Выход в %	Т. кип. в °C (p мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная рефракция		Найдено				Вычислено	
					найдено	вычислено	C		H		C	H
n-$C_5H_{11}C{\equiv}CH$	68	97—98	1,4120	—	—	—	—	—	—	—	—	—
n-$C_7H_{15}C{\equiv}CH$	71	148—150	1,4250	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_2H_5O\,(CH_2)_3C{\equiv}CH$	72	126—127	1,4204	0,8268	34,31	34,17	74,77;	74,92	10,40;	10,56	75,00	10,71
$C_2H_5O\,(CH_2)_5C{\equiv}CH$	76	63—64 (10)	1,4289	0,8318	43,38	43,24	77,28;	77,37	11,52;	11,70	77,15	11,43
$C_2H_5O\,(CH_2)_7C{\equiv}CH$	76	94—95 (10)	1,4350	0,8336	52,59	52,64	78,51;	78,44	12,06;	12,09	78,57	11,90
$C_6H_5O\,(CH_2)_3C{\equiv}CH$	87	108—109 (9)	1,5210	0,9848	49,47	49,07	82,18;	82,22	7,91;	7,81	82,37	7,50
$(C_2H_5)_2N\,(CH_2)_3C{\equiv}CH$ а)	86	45—46 (8)	1,4410	0,8061	45,53	45,64	77,92;	77,70	12,14;	12,12	77,69	12,23
$(C_2H_5)_2N\,(CH_2)_5C{\equiv}CH$ б)	78	84—85 (10)	1,4460	0,8128	54,79	54,88						
$C_2H_5S\,(CH_2)_7C{\equiv}CH$ в)	90	129—130 (12)	1,4771	0,8854	58,73	58,92	71,27;	71,37	10,73;	10,87	71,73	10,87
$(C_4H_9O)_2CH{-}C{\equiv}CH$	75	118—120 (27)	1,4280	0,8752	54,09	54,22	71,78;	71,54	10,93;	11,02	71,73	10,87
n-$C_4H_9CH(OC_2H_5){-}C{\equiv}CH$	40	45—46 (9)	1,4206	0,8229	43,12	43,24	77,28;	77,32	11,54;	11,60	77,15	11,43

а) Оксалат, т. пл. 105—106° (из спирта). Найдено %: N 6,23; 6,35; Вычислено %: N 6,39.

б) Найдено %: N 8,44; 8,55; вычислено %: N 8,38; оксалат, т. пл. 72—73° (из спирта—эфира) найдено %: N 5,52; 5,48; вычислено %: N 5,44.

в) Найдено %: S 17,30; 17,40; вычислено %: S 17,38.

1,1-Дихлор-5-диэтиламинопентен-1. Раствор 50 г 1,1,5-трихлорпентена-1 и 50 г диэтиламина в 120 мл метилового спирта нагревали в автоклаве при 100—115° в течение 5—6 час. Избыток диэтиламина и метиловый спирт отгоняли на водяной бане, остаток обрабатывали соляной кислотой. Нерастворившееся масло экстрагировали эфиром. Солянокислый раствор подщелачивали при охлаждении, и выделившееся масло экстрагировали эфиром. Получено 51,2 г (83,5% от теорет.) 1,1-дихлор-5-диэтиламинопентена-1, т. кип. 63—64° (2 мм); n_D^{20} 1,4719; d_4^{20} 1,0349; найдено *MR* 56,81; вычислено *MR* 56,93.

Найдено %: C 51,77; 51,55; H 8,29; 8,16
$C_9H_{17}Cl_2N$. Вычислено %: C 51,43; H 8,09

1,1-Дихлор-7-диэтиламиногептен-1 получен аналогично 1,1 дихлор-5-диэтиламинопентену-1 с выходом 88%, т. кип. 89—90° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 1,0097; найдено *MR* 66,14; вычислено *MR* 66,21.

Найдено %: N 6,09; 6,18
$C_{11}H_{21}Cl_2N$. Вычислено %: N 5,88

1,1-Дихлор-9-этилтионен-1 получен нагреванием 1,1,9-трихлорнонена-1 с небольшим избытком C_2H_5SNa в спиртовом растворе, выход 92,8% от теорет., т. кип. 120—121° (1 мм); n_D^{20} 1,4991; d_4^{20} 1,0672; найдено *MR* 70,17; вычислено *MR* 70,26.

Найдено %: C 51,62; 51,58; H 7,70; 7,88
$C_{11}H_{20}Cl_2S$. Вычислено %: C 51,76; H 7,84

1,1-Дихлор-5-феноксипентен-1. Раствор 40 г 1,1,5-трихлорпентена-1, 1,5 г иодистого натрия и фенолята натрия (из 28 г фенола) в 100 мл спирта нагревался в течение 8,5 часа. Получено 37,6 г (70,5% от теорет.) 1,1-дихлор-5-феноксипентена-1, т. кип. 112—113° (2 мм); n_D^{20} 1,5375; d_4^{20} 1,1914.

Найдено %: C 57,04; 56,96; H 5,41, 5,39
$C_{11}H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: C 57,14; H 5,20

1,1-Дихлор-3-этоксигептен-1. К раствору 37 г 1,1,3-трихлор-3-этоксипропена-1 в 50 мл сухого эфира при охлаждении ледяной водой и перемешивании постепенно прибавлялся эфирный раствор бутилмагнийбромида (из 30 г бромистого бутила и 5 г магния). После прибавления смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 мин. и при охлаждении выливалась в воду. Эфирный раствор промывался разбавленной соляной кислотой, водой и сушился над поташом. При перегонке в вакууме получено 31,2 г 1,1-дихлор-3-этоксигептена-1, т. кип. 84—85° (9 мм); n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 1,0408; найдено *MR* 54,79; вычислено *MR* 54,67.

Найдено %: C 51,01; 50,95; H 7,52; 7,66
$C_9H_{16}Cl_2O$. Вычислено %: C 51,18; H 7,58

1,1-Дихлор-3,3-дибутоксипропен-1 получен, как описано ранее [9].

Получение ацетиленов. К 0,38 г-атома мелкораздробленного натрия и 80—100 мл сухого эфира при перемешивании прибавляется небольшое количество эфирного раствора дихлорвинильного производного и смесь нагревается в течение некоторого времени до начала реакции. Нагревание прекращается, и постепенно прибавляется оставшийся эфирный раствор 0,1 моля дихлорвинильного производного. Скорость прибавления регулируется таким образом, чтобы эфир энергично кипел. Постепенно выпадает осадок натрпроизводного и хлористого натрия. Прибавление дихлорида занимает 30—90 мин. Затем реакционная масса нагревается на водяной бане до окончания реакции, охлаждается ледяной смесью и при перемешивании осторожно добавляется вода. Эфирный слой отделяется и су-

шится. Полученный монозамещенный ацетилен выделяется фракционированием.

Действие натрия на 1,1-дихлор-9-этилтиононен-1. При действии на 22 г 1,1-дихлор-9-этилтиононена-1 натрием (7,5 г) выделилось 30 мл водорода. При обработке реакционной массы водой собрано 1100 мл водорода (по теории 1050 мл). Эфирный раствор промывался водой и сушился хлористым кальцием. При перегонке в вакууме получено 14,2 г (90% от теорет.) 9-этилтиононина-1, т. кип. 129—130° (12 мм); n^{20}_D 1,4771; d^{20}_4 0,8854.

1,1,2-Трихлор-5-диэтиламинопентен-1. Раствор 22 г 1,1,2-5-тетрахлорпентена-1 и 20 г диэтиламина в 60 мл метилового спирта нагревали в автоклаве при 100—110° в течение 5—6 час. Избыток диэтиламина и метиловый спирт отгоняли на водяной бане, остаток обрабатывался разбавленной соляной кислотой. Нерастворившееся масло экстрагировалось эфиром. Солянокислый раствор при охлаждении подщелачивался и экстрагировался эфиром. При перегонке в вакууме получено 19,8 (76% от теорет.) 1,1,2-трихлор-5-диэтоксиаминопентена-1, т. кип. 84—85° (2 мм), n^{20}_D 1,4886; d^{20}_4 1,1378; найдено *MR* 61,98; вычислено *MR* 61,84.

Найдено %: N 5,90; 5,89
$C_9H_{16}Cl_3N$. Вычислено %: N 5,73

Оксалат, т. пл. 125—126° (из спирта — эфира)

Найдено %: N 4,34; 4,34
$C_{11}H_{18}Cl_3NO_4$. Вычислено %: N 4,18

5-Диэтиламинопентин-1. К 5,3 г мелкораздробленного натрия и 50 мл эфира прибавляли небольшое количество эфирного раствора 1,1,2-трихлор-5-диэтиламинопентена-1. Смесь нагревалась при перемешивании в течение 15 мин., начиналась реакция и эфир кипел без внешнего нагревания. По каплям добавлялось остальное количество трихлорпроизводного. Вначале реакционная масса приобретала грязноватую темноголубую окраску, которая к концу реакции переходила в белую. Смесь нагревалась до исчезновения натрия, охлаждалась и разлагалась водой. Эфирный раствор сушился над поташом. Получено 7 г (88% от теорет.) 5-диэтиламинопентина-1 с т. кип. 54° (10 мм); n^{20}_D 1,4412.

Действие натрия на 1,1-дихлор-3-фенилпропен-1. При обработке 32 г 1,1-дихлор-3-фенилпропен-1 натрием (13 г) по обычной методике получается 8 г продукта с т. кип. 60—65° (11 мм) и большое количество неперегоняющегося остатка. При фракционировании получено соединение с т. кип. 69—70° (11 мм); n^{20}_D 1,5800; d^{20}_4 0,9360, являющегося, повидимому, фенилалленом.

Найдено %: C 93,42; 93,23; H 6,93; 7,02
C_9H_8. Вычислено %: C 93,10; H 6,90

При гидрировании поглощает 2 молекулы водорода.

Пентин-1-карбоновая кислота. К реакционной смеси, полученной при действии 12 г натрия на 20 г 1,1-дихлорпентена-1, добавлялась твердая углекислота. После разложения водой водный слой подкислялся соляной кислотой и выделившееся масло экстрагировалось эфиром. При перегонке в вакууме получено 5,2 г (32% от теорет.) пентин-1-карбоновой кислоты с т. кип. 116—117° (13 мм); n^{20}_D 1,4642. Литературные данные: т. кип. 120° (16 мм); n^{20}_D 1,4650, т. пл. 27° [10].

1-Окси-1-фенил-6-диэтиламиногексин-2. К реакционной смеси, полученной при действии 8,6 г натрия на 11 г 1,1-дихлор-5-диэтиламинопентена-1, при перемешивании и охлаждении прибавлялся раствор 8 г бензальдегида в 10 мл эфира. Затем смесь нагревалась на водяной бане в течение 30 мин., охлаждалась и разлагалась водой. Эфирный раствор экстраги-

ровался разбавленной соляной кислотой. Солянокислый раствор подщелачивался и выделившееся масло экстрагировалось эфиром. При перегонке получено 5,2 г 1-окси-1-фенил-6-диэтиламиногексина-2 с т. кип. 172—173° (2 мм); n_D^{20} 1,5327; d_4^{20} 1,0006; найдено *MR* 75,96; вычислено *MR* 75,97.

Найдено %: N 5,89; 5,99
$C_{16}H_{23}NO$. Вычислено %: N 5,72

1-Окси-1-фенил-6-этоксигексин-2. К эфирному раствору этилмагнийбромида (из 12,5 г бромистого этила и 2,8 г магния) постепенно прибавлялось 9,5 г 5-этоксипентина-1. Раствор нагревается до прекращения выделения этана. Затем при охлаждении и перемешивании постепенно приливалось 15 г бензальдегида, и смесь нагревалась в течение часа, охлаждалась и разлагалась насыщенным раствором хлористого аммония. При перегонке в вакууме получено 16,1 г (87% от теорет.) 1-окси-1-фенил-6-этоксигексина-2 с т. кип. 185—186° (3 мм); n_D^{20} 1,5265; d_4^{20} 1,0284.

Найдено %: C 77,24; 77,22; H 8,20; 8,23
$C_{14}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 77,08; H 8,25

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие натрия на несимметричные дихлорвинильные производные и показано, что в большинстве исследованных случаев образуются монозамещенные ацетилены с выходом 60—80%.

2. Предложен механизм превращения $CCl_2=CH$-группы при действии натрия в $HC\equiv C$-группу.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
21.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Pinner, Ann. **179**, 49 (1875); Ber. **8**, 898 (1875).
2. A. Pinner, Ber. **8**, 1282 (1875).
3. A. Pinner, Ber. **14**, 1081 (1881).
4. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 988.
5. Англ. пат. 581901, CA, **1947**, 2428; амер. пат. 2410541, CA (1947), 981.
6. A. Kirrmann, C. r. **181**, 671 (1925).
7. E. A. Braude, J. Coles, J. chem. Soc. **1950**, 179.
8. R. Truchet, Ann. d. Chim. **16**, 349 (1931).
9. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН **97**, 91 (1954).
10. А. Е. Фаворский, J. prakt. Chem. (2), **37**, 420 (1888); M. Bourguel, Ann. d. Chim. (10) **3**, 386 (1925).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

П. И. АЛИМОВ и И. В. ЧЕПЛАНОВА

СИНТЕЗ АЛКИЛ-ДИ(АЛКИЛДИЭТИЛФОСФОН)ФОСФИТОВ

Средние эфиры фосфористой кислоты впервые были получены в середине прошлого столетия и с тех пор синтезировано и изучено большое количество различных производных фосфора, относящихся к этому классу соединений [1]. Из полных смешанных эфиров фосфористой кислоты, изучение которых начато сравнительно недавно (1930—1940 гг.), известны эфиры, содержащие радикалы — ариларильные, арилалкильные [2], β-хлорэтилэтиловые [3], арил- и алкилциклические [4] (производные гликолей и пирокатехина).

В настоящем сообщении приводятся синтезы фосфорорганических соединений, молекулы которых содержат три атома фосфора, общего вида

$$ROP\begin{cases} O-C(R_1R_2)-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 \\ O-C(R_1R_2)-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 \end{cases}$$

где R и R_1 — алкилы и R_2 — H или алкил.

Указанные соединения можно рассматривать, как смешанные эфиры фосфористой кислоты — алкил-ди(алкилдиэтилфосфон)фосфиты, в которых одна эфирная группа содержит остаток какого-либо алифатического спирта, а две другие — остатки этилового эфира α-оксиалкилфосфиновой кислоты.

Синтез веществ осуществлялся взаимодействием алкоксидихлорфосфинов с этиловыми эфирами α-оксиалкилфосфиновых кислот в присутствии третичных аминов для связывания хлористого водорода, например:

$$C_2H_5OPCl_2 + 2HO-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 + 2(C_2H_5)_3N \rightarrow$$

$$\rightarrow C_2H_5OP\begin{cases} O-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 \\ O-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 \end{cases} + 2(C_2H_5)_3N\cdot HCl$$

Реакция проводится в каком-нибудь органическом растворителе — в эфире, в бензине вначале при комнатной температуре, а затем при 50—60°. Исходными соединениями являлись: этиловые эфиры α-оксиэтил-, α-оксиизопропил-, α-оксибутил (вторичный)фосфиновой кислот, полученные по методу Абрамова [5], и дихлорангидриды — метил-, этил- и н. пропилфосфористой кислот. В таблице приведены формулы соединений, их физические константы и выходы.

Таблица

№ по пор.	Формула соединений	Т. кип. в °С	Давление (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Выход в %
1	$C_2H_5OP[O-CH(CH_3)-P(O)(OC_2H_5)_2]_2$	162—164	(0,1)	1,4479	1,1579	101,3	101,7	38,9
2	$n\text{-}C_3H_7OP[O-CH(CH_3)-P(O)(OC_2H_5)_2]_2$	167—168	(0,035)	1,4477	1,1476	105,3	106,3	33,8
3	$CH_3OP[O-C(CH_3)_2-P(O)(OC_2H_5)_2]_2$	172—173	(1)	1,4505	1,1592	104,9	106,32	26,7
4	$C_2H_5OP[O-C(CH_3)_2-P(O)(OC_2H_5)_2]_2$	172—173	(0,5)	1,4500	1,1370	110,1	110,9	34
5	$C_2H_5OP[O-C(CH_3)(C_2H_5)-P(O)(OC_2H_5)_2]_2$	181—183	(1)	1,4562	1,1303	118,8	120,18	9,9
6	$n\text{-}C_3H_7OP[O-C(CH_3)_2-P(O)-(OC_2H_5)_2]_2$	175—176	(0,35)	1,4494	1,1243	114,6	115,6	50,1

Вещества, приведенные в таблице, представляют собой бесцветные подвижные жидкости со слабым эфирным запахом; растворимы в воде и в органических растворителях. Найденные молекулярные рефракции соединений ниже, чем вычисленные, в среднем на одну единицу. Эти отклонения в значениях рефракций, вероятно, можно объяснить изменением атомных рефракций фосфора от строения соединений. Для вычислений молекулярных рефракций нами были взяты следующие атомные константы фосфора: 7,04 для трехвалентного и 4,27 для фосфора в алкилфосфиновой группе [6].

Алкил-ди(алкилдиэтилфосфон)фосфиты гидролизуются слабой соляной кислотой при кипячении их растворов с образованием фосфористой кислоты и α-оксиалкилфосфиновых кислот. Фосфористая кислота определялась количественно по методу, основанному на способности ее восстанавливать хлорную ртуть в хлористую [7]

Как производные трехвалентного фосфора алкил-ди(алкилдиэтилфосфон)фосфиты легко присоединяют одногалоидные соединения меди [8] и серу [9]. В последнем случае образуются алкил-ди(алкилдиэтилфосфон)-тиофосфаты, например

$$C_2H_5O\underset{\underset{S}{\|}}{P}\left\langle\begin{matrix} O\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 \\ O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 \end{matrix}\right.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Синтез алкил-ди(алкилдиэтилфосфон)фосфитов

1. Этил-ди(этилдиэтилфосфон)фосфит

$$C_2H_5OP[O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2]_2$$

В трехгорлую, круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещалось 26 г этилового эфира α-оксиэтилфосфиновой кислоты [5] [т. кип. 130—131° (6 мм)], 14,4 г триэтиламина и 140 мл бензина (т. кип. 75—125°). Из капельной воронки постепенно при комнатной температуре прибавлялось 10,5 г этоксидихлорфосфина. При этом выделялся хлористоводородный триэтиламин. После прибавления хлорангидрида реакционная смесь перемешивалась еще в течение 2 час. при температуре в бане 50—60°. По охлаждении осадок хлористоводородного триэтиламина отфильтровывался и промывался эфиром. После удаления растворителя в остатке получена светложелтая подвижная жидкость в количестве 30,2 г (96,4%). При перегонке из колбы Арбузова получены фракции:

Фр. I, т. кип. 115—160° (0,1—0,075 мм);	6,5 г
Фр. II, т. кип. 160—165° (0,075 мм);	13,9 г
Остаток	7,3

После второй перегонки фракции II получено 12,2 г вещества со следующими константами: т. кип. 162—164° (0,1 мм); n_D^{20} 1,4479, d_4^{20} 1,1579; выход 38,9% от теорет.

Найдено *MR* 101,3, вычислено для $C_{14}H_{33}P_3O_9$ *MR* 101,7.

Найдено %: P 21,18; 21,35
$C_{14}H_{33}P_3O_9$. Вычислено %: P 21,23

Вещество — бесцветная, очень подвижная жидкость почти без запаха. Хорошо растворяется в воде, эфире, спирте и в других органических растворителях.

2. н.Пропил-ди(этилдиэтилфосфон)фосфит

$$n\text{-}C_3H_7OP[O-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{\|\\ O}}{P}(OC_2H_5)_2]_2$$

В реакцию взято 21 г этилового эфира α-оксиэтилфосфиновой кислоты, 11,7 г триэтиламина, 9,3 г пропилоксидихлорфосфина. Условия реакции, как в опыте первом. После удаления хлористоводородного триэтиламина и растворителя в остатке светложелтая подвижная жидкость в количестве 25,8 г (99,2%) При перегонке получены фракции:

Фр. I, т. кип. 110—167° (0,05—0,035 мм); 10,5 г
Фр. II, т. кип. 167—168° (0,035 мм); 8,8 г
Фр. III, т. кип. 168—174° (0,035 мм); 2,9 г
Остаток 2,1 г

Выход фракции II составляет 33,8% от теорет.; n_D^{20} 1,4477; d_4^{20} 1,1476; найдено *MR* 105,3; вычислено для $C_{15}H_{35}P_3O_9$ *MR* 106,3.

Найдено %: P 20,90; 20,92
$C_{15}H_{35}P_3O_9$. Вычислено %: P 20,57

3. Метил-ди(изопропилдиэтилфосфон)фосфит

$$CH_3OP\,[O-C(CH_3)_2-\underset{\substack{\|\\ O}}{P}(OC_2H_5)_2]_2.$$

Из 25 г этилового эфира α-оксиизопропилфосфиновой кислоты [5] [т. кип. 130—131° (10 мм)], 8,5 г метоксидихлорфосфина, 13 г триэтиламина после проведения реакции в растворе бензина 130 мл (т. кип. 75—125°), удаления осадка хлористоводородного триэтиламина и растворителя получено 29 г сырого продукта. При перегонке получены фракции:

Фр. I, т. кип. 105—155° (1 мм); 3,8 г
Фр. II, т. кип. 155—176° (1 мм); 19,8 г
Остаток 4 г

Вторичная перегонка фракции II дала:

Фр. I, т. кип. 60—172° (1 мм); 8,9 г
Фр. II, т. кип. 172—173° (1 мм); 7,7 г
Остаток 2 г

Выход фракции II с т. кип. 172—173° (1 мм) составляет 26,7% от теорет.; n_D^{20} 1,4505; d_4^{20} 1,1592; найдено *MR* 104,9; вычислено для $C_{15}H_{35}P_3O_9$ *MR* 106,32.

Найдено %: P 20,93; 20,86
$C_{15}H_{35}P_3O_9$. Вычислено %: P 20,57

Вещество — бесцветная, очень подвижная жидкость со слабым запахом. Хорошо растворяется в воде и в органических растворителях.

4. Этил-ди(изопропилдиэтилфосфон)фосфит

$$C_2H_5OP[O-C(CH_3)_2-\underset{\substack{\|\\ O}}{P}(OC_2H_5)_2[_2$$

В реакцию взято 25 г этилового эфира α-оксиизопропилфосфиновой кислоты, 12,9 г триэтиламина, 9,4 г этоксидихлорфосфина. Вес сырого продукта 27,1 г (91,2%). При перегонке получены фракции:

Фр. I, т. кип. 105—158° (0,5 мм); 5,5 г
Фр. II, т. кип. 158—176° (0,5 мм); 16,6 г
Остаток 3 г

После перегонки фракции II выделено вещество с т. кип. 172—173° (0,5 мм); выход 10,1 г (34% от теорет.); n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 1,1370; найдено *MR* 110,1; вычислено для $C_{16}H_{37}P_3O_9$ *MR* 110,9.

Найдено %: P 20,19; 20,27
$C_{16}H_{37}P_3O_9$. Вычислено %: P 19,95

Вещество — бесцветная, подвижная жидкость со слабым запахом.

5. Этил-ди(бутил(вторичный)диэтилфосфон)фосфит

$$C_2H_5OP[O-\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{C}}-\underset{\overset{\|}{O}}{P}(OC_{25}H)_2]_2$$

В реакцию взято 25,8 г этилового эфира α-оксибутил(вторичный)фосфиновой кислоты [т. кип. 135—136° (11 мм)], 12,4 г триэтиламина и 9 г этоксидихлорфосфина. Получено сырого продукта 28,8 г (95%). Перегонка дала:

Фр. I, т. кип. 100—170° (0,1—0,04 мм); 14,9 г
Фр. II, т. кип. 170—174° (0,04 мм); 10 г

В результате перегонки фракции II получено 3 г (9,9%) вещества с т. кип. 181—183° (1 мм); n_D^{20} 1,4562; d_4^{20} 1,1303; найдено *MR* 118,8; вычислено для $C_{16}H_{41}P_3O_9$ *MR* 120,18.

Найдено %: P 19,08; 19,14
$C_{18}H_{41}P_3O_9$. Вычислено %: P 18,82

6. Пропил-ди(изопропилдиэтилфосфон)фосфит

$$C_3H_7OP[O-C(CH_3)_2-\underset{\overset{\|}{O}}{P}(OC_2H_5)_2]_2.$$

Из 24,3 г этилового эфира α-оксиизопропилфосфиновой кислоты, 12,5 г триэтиламина и 10 г пропоксидихлорфосфина после реакции, удаления хлористоводородного триэтиламина и растворителя получено 28,3 г сырого продукта (95,2%). При перегонке получены фракции:

Фр. I, т. кип. 90—175° (0,35 мм); 10,2 г
Фр. II, т. кип. 175—176° (0,35 мм); 14,9 г.

Выход фракции II составляет 50,1% от теорет.; n_D^{20} 1,4494; d_4^{20} 1,1243; найдено *MR* 114,6; вычислено для $C_{17}H_{39}P_3O_9$ *MR* 115,6.

Найдено %: P 19,65; 19,67
$C_{17}H_{39}P_3O_9$. Вычислено %: P 19,38

Вещество — бесцветная, подвижная жидкость, мало растворимая в воде, хорошо — в органических растворителях.

II. Реакции алкил-ди(алкилдиэтилфосфон)фосфитов

1. Гидролиз н.пропил-ди(изопропилдиэтилфосфон)фосфита. 0,5833 г смешанного эфира [т. кип. 175—176° (0,35 мм)] в растворе 15 мл 10%-ной соляной кислоты нагревались при кипении в течение 6,5 час. Затем к продуктам гидролиза прибавлено 1,5 г (избыток 125%) хлорной ртути в водном растворе и смесь некоторое время нагревалась до кипения при перемешивании. Получено каломели 0,5696 г (99,28% от теорет.).

2. Присоединение одноиодистой меди к этил-ди(изопропилдиэтилфосфон)фосфиту. К 1 г смешанного эфира т. кип. 172—173° (0,5 мм) прибавлено 0,408 г одноидоистой меди (в равномолекулярных соотношениях). При нагревании смеси до 145—150° почти вся соль перешла в раствор. Образовалась густая, прозрачная жидкость, которая не кристаллизовалась после продолжительного стояния.

3. Присоединение серы к этил-ди(этилдиэтилфосфон)фосфиту. К 1,8247 г смешанного эфира [т. кип. 162—164° (0,1 мм); n_D^{20} 1,4479 d_4^{20} 1,1579] прибавлено 0,1333 г порошкообразной серы (в соотношении 1 моль на 1 г-атом). При нагревании до 110° почти вся сера перешла в раствор. Константы: n_D^{20} 1,4595; d_4^{20} 1,1937; найдено *MR* 107,7; вычислено для $C_{14}H_{33}P_3O_9S$ *MR* 108,075.

Найдено %: P 19,95; 19,82
$C_{14}H_{33}P_3O_9S$. Вычислено %: P 19,70

Вещество — густая, бесцветная жидкость, почти без запаха; растворяется в органических растворителях, плохо — в воде.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы смешанные эфиры фосфористой кислоты, содержащие 2-фосфонгруппы в эфирных радикалах, алкил-ди(алкилдиэтилфосфон)-фосфиты вида

$$ROP\begin{cases} O-C(R_1R_2)-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 \\ O-C(R_1R_2)-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 \end{cases}$$

где R — CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, R_1 — H, CH_3 и R_2 — CH_3, C_2H_5

2. Описаны некоторые свойства полученных смешанных эфиров.

Химический институт им. А. Е. Арбузова Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило 7.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Плец, Органические соединения фосфора, Оборонгиз, 1940, 272; G. M. Kosolapoff, Organophosphorous compounds, 1950 г., 180.
2. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 631; T. Milobendzki, K. Szulgin, Chem. Polsk. 15, 66 (1917).
3. М. И. Кабачник, П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 1, 95
4. L. Anschütz, H. Walbrecht, J. prakt. Chem. 133, 65 (1932); А. Е. Арбузов, Ф. Г. Валитова, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 529; А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 2, 208; П. А. Российская, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, № 5, 509.
5. В. С. Абрамов, ЖОХ, 22, № 4, 647 (1952).
6. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 2, 220.
7. Ф. П. Тредвелл и В. Т. Голл, Качественный анализ, Госхимиздат, 1946 г., 428.
8. А. Е. Арбузов., Избранные труды, Изд. АН СССР, 1952 г., 88.
9. П. С. Пищимука, ЖРХО, 44, 1429 (1912).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

Б. А. АРБУЗОВ, Н. И. РИЗПОЛОЖЕНСКИЙ и М. А. ЗВЕРЕВА

ЭФИРЫ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 6. ЭФИРЫ ДИЭТИЛАМИДОЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ

В развитие наших прежних работ по изучению свойств эфиров этилфосфинистой кислоты в настоящей работе приводятся данные по синтезу и некоторым химическим свойствам эфиров диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Эти эфиры в литературе до сих пор описаны не были.

Исходным веществом для синтеза эфиров диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты служил хлорангидрид диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Этот хлорангидрид был получен при действии диэтиламина на этилдихлорфосфин в среде абсолютного эфира:

$$C_2H_5PCl_2 + 2(C_2H_5)_2NH \rightarrow C_2H_5P\begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ Cl \end{matrix} + (C_2H_5)_2NH \cdot HCl.$$

Выход хлорангидрида около 80% (от теорет.). Хлорангидрид диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты бесцветная, подвижная, сильно дымящая на воздухе жидкость. Влагой воздуха хлорангидрид весьма быстро разлагается с выделением солянокислой соли диэтиламина. Запах хлорангидрида резкий и весьма неприятный.

При действии спирта на хлорангидрид диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты в среде абсолютного эфира образуется диэтиловый эфир этилфосфинистой кислоты и солянокислый диэтиламин. Реакция эта может быть выражена уравнением:

$$C_2H_5P\begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ Cl \end{matrix} + 2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5P(OC_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2NH \cdot HCl$$

Эфиры диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты были получены при действии спирта на хлорангидрид диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты в среде абсолютного эфира и в присутствии триэтиламина.

$$C_2H_5P\begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ Cl \end{matrix} + ROH + (C_2H_5)_3N \rightarrow C_2H_5P\begin{matrix} N(C_2H_5) \\ OR \end{matrix} + (C_2H_5)_3N \cdot HCl$$

Таким путем были получены эфиры, начиная от метилового и кончая дециловым эфиром диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты с выходом от 77 до 22% (от теорет.) (табл. 1). Эфиры диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты — бесцветные подвижные жидкости с неприятным запахом фосфинов. Они легко присоединяют серу с образованием эфиров диэтил-

Таблица 1

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено MR	Вычислено MR	Выход в %
1	$C_2H_5P\left\langle\begin{matrix}Cl\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$	52—53 (3)	~0,9964	~1,4836	—	—	77
2	$C_2H_5P\left\langle\begin{matrix}OCH_3\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$	49—50 (10)	0,8954	1,4450	48,44	48,20	72
3	$C_2H_5P\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$	53—54 (9)	0,8847	1,4418	53,80	52,82	63
4	$C_2H_5P\left\langle\begin{matrix}OC_3H_7\text{-}n\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$	73—74 (10)	0,8820	1,4439	57,70	57,44	65
5	$C_2H_5P\left\langle\begin{matrix}OC_3H_7\text{-изо}\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$	63—65 (10)	0,8730	1,4400	57,59	57,44	61
6	$C_2H_5P\left\langle\begin{matrix}OC_4H_9\text{-}n\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$	88—89 (10)	0,8800	1,4450	62,09	62,15	61,7
7	$C_2H_5P\left\langle\begin{matrix}OC_4H_9\text{-изо}\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$	79—80 (10)	0,8739	1,4423	62,19	62,15	71
8	$C_2H_5P\left\langle\begin{matrix}OC_6H_{13}\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$	80—81 (1)	0,8787	1,4500	71,37	71,29	61
9	$C_2H_5P\left\langle\begin{matrix}OC_7H_{15}\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$	101—102 (1)	0,8794	1,4513	75,73	75,21	40
10	$C_2H_5P\left\langle\begin{matrix}OC_8H_{17}\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$	115—116 (2)	0,8794	1,4528	80,31	80,53	30
11	$C_{21}H_5P\left\langle\begin{matrix}OC_9H_{19}\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$	121—122 (2)	0,8800	1,4550	84,93	85,15	27
12	$C_2H_5P\left\langle\begin{matrix}OC_{10}H_{21}\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$	134—135 (2)	0,8806	1,4569	89,50	89,76	22

амидоэтилтиофосфиновой кислоты по схеме:

$$C_2H_5P\left\langle\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\ OR\end{matrix}\right. + S \rightarrow C_2H_5\underset{\underset{S}{\|}}{P}\left\langle\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\ OR\end{matrix}\right.$$

Таким путем были получены неописанные в литературе эфиры диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты от метилового до децилового эфира диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. Основные константы полученных эфиров приводятся в табл. 2. Эфиры диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты бесцветные, подвижные жидкости с неприятным запахом, не растворимы в воде, хорошо растворимы в спирте, эфире, бензине, бензоле.

Таблица 2

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст)	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено MR	Вычислено MR*	Выход в %
1	$C_2H_5P(=S)(Cl)N(C_2H_5)_2$	94—95 (1)	1,1135	1,5205	54,55	54,68	80
2	$C_2H_5P(=S)(OCH_3)N(C_2H_5)_2$	112—113 (10)	1,0287	1,4882	54,63	54,84	69
3	$C_2H_5P(=S)(OC_2H_5)N(C_2H_5)_2$	115—116 (9)	1,0042	1,4828	59,48	59,55	73
4	$C_2H_5P(=S)(OC_3H_7\text{-}n)N(C_2H_5)_2$	84—85 (1)	0,9892	1,4801	64,13	64,17	65
5	$C_2H_5P(=S)(OC_3H_7\text{-}i)N(C_2H_5)_2$	118,5—119 (9)	0,9858	1,4781	64,13	64,17	67,5
6	$C_2H_5P(=S)(OC_4H_9\text{-}n)N(C_2H_5)_2$	88—89 (1)	0,9789	1,4785	68,67	68,79	61,1
7	$C_2H_5P(=S)(OC_4H_9\text{-изо})N(C_2H_5)_{13}$	132—133 (13)	0,9739	1,4750	68,60	68,79	63
8	$C_2H_5P(=S)(OC_6H_{13})N(C_2H_5)_2$	132—133 (1,5)	0,9642	1,4790	78,64	78,73	49,5
9	$C_2H_5P(=S)(OC_7H_{15})N(C_2H_5)_2$	137—137,5 (2)	0,9578	1,4789	82,74	82,65	32
10	$C_2H_5P(=S)(OC_8H_{17})N(C_2H_5)_2$	144—144,5 (1)	0,9516	1,4793	87,45	87,27	33,4
11	$C_2H_5P(=S)(OC_9H_{19})N(C_2H_5)_2$	151—152 (1)	0,9495	1,4796	91,91	91,88	25,6
12	$C_2H_5P(=S)(OC_{10}H_{21})N(C_2H_5)_2$	170—172 (2,5)	0,9446	1,4800	96,67	96,51	19,2

*) Атомная рефракция азота принималась равной 2,09, вычислена по данным этой работы *AR* — фосфора 4,78 [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Синтез эфиров диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты

1. Синтез хлорангидрида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. В четырехгорлую колбу, емкостью 750 мл, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником, трубкой для ввода углекислоты и капельной воронкой помещалось 85 г этилдихлорфосфина и 500 мл абсолютного эфира. При наружном охлаждении реакционной колбы охладительной смесью (лед с солью) и слабом токе углекислоты, при помощи капельной воронки в течение 2 час. было прилито 95 г диэтиламина. Затем охлаждение колбы прекращалось, перемешивание продуктов реакции при комнатной температуре продолжалось еще ~ 3 час. После этого солянокислый диэтиламин был отфильтрован на вакуум-фильтре и промыт несколько раз (на фильтре) абсолютным эфиром. Фильтрат после отгонки эфира был разогнан в вакууме. В результате разгонки был выделен хлорангидрид диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты с т. кип. 52—53° (3 мм). Полученный таким образом хлорид — бесцветная подвижная жидкость с очень неприятным резким запахом. С водой реагирует с воспламенением. На воздухе хлорангидрид очень быстро разлагается с выделением кристаллических продуктов (солянокислой соли диэтиламина). Удельный вес и коэффициент преломления хлорида измерялись в атмосфере сухого углекислого газа, но тем не менее и в пикнометре и в особенности на столе рефрактометра наблюдалось разложение хлорида (выпадение кристаллов), поэтому мы приводим не совсем точные значения этих констант: $d_4^{20} \approx 0{,}9964$; $n_D^{20} \approx 1{,}4836$.

Найдено %: P 18,2; 18,25
$C_6H_{15}PNCl$. Вычислено %: P 18,55

Выход хлорангидрида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты 83 г, или 77% (от теорет.).

2. Синтез метилового эфира диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Синтез эфира проводился в аппаратуре, подробно описанной выше. В реакционную колбу помещались 2 г метилового спирта, 15 г триэтиламина и 150 мл абсолютного эфира. При наружном охлаждении реакционной колбы охладительной смесью в течение часа было прилито при помощи капельной воронки 21,5 г хлорангидрида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Затем охлаждение прекращалось, перемешивание продуктов реакции при комнатной температуре продолжалось еще 2,5—3 часа. Осадок солянокислого триэтиламина отфильтровывался на вакуум-фильтре и промывался 3—4 раза абсолютным эфиром.

Фильтрат после отгонки эфира разгонялся в вакууме из колбы Арбузова. В результате был получен метиловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты со следующими константами: т. кип. 49—50° (10 мм): d_4^{20} 0,8954; n_D^{20} 1,4450.

Найдено: *MR* 48,44
$C_7H_{18}PON$. Вычислено: *MR* 48,20

Найдено %: P 19.2; 19,25
$C_7H_{18}PON$. Вычислено %: P 19,00

Выход эфира 15,2 г, или 72% (от теорет.). Метиловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты — бесцветная, подвижная жидкость с очень неприятным запахом.

3. Этиловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Этот эфир, а равно и все остальные описываемые эфиры, получены в аппаратуре и

способом, аналогичным для метилового эфира диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Для синтеза эфира было взято 5,6 г этилового спирта, 13,5 г триэтиламина (избыток 1,5 г), 150 мл абсолютного эфира и 20 г хлорангидрида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Этиловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты имеет т. кип. 53—54° (9 мм); d_4^{20} 0,8847, n_D^{20} 1,4418.

Найдено: *MR* 53,80
$C_8H_{20}PON$. Вычислено: *MR* 52,82

Найдено %: P 17,65; 17,68
$C_8H_{20}PON$. Вычислено %: P 17,5

Запах эфира очень неприятный. Выход 13,3 г, или 63% от теорет.

4. **н.Пропиловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты.** Синтезирован из 8,55 г н.пропилового спирта, 16 г триэтиламина (избыток 1,6 г), 150 мл абсолютного эфира и 23,8 г хлорангидрида и диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. В результате вакуум-разгонки был выделен н.пропиловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты со следующими константами: т. кип. 73—74° (10 мм); d_4^{20} 0,8820; n_D^{20} 1,4439.

Найдено: *MR* 57,70
$C_9H_{22}PON$. Вычислено: *MR* 57,44

Запах эфира неприятный. Выход 17,2 г, или 65% от теоретического.

5. **Изопропиловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты.** Эфир получен из 5,9 г изопропилового спирта, 11 г триэтиламина, 120 мл абсолютного эфира и 16,1 г хлорангидрида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Константы эфира: т. кип. 63—65° (9 мм); d_4^{20} 0,8730; n_D^{20} 1,4400.

Найдено: *MR* 57,59
$C_9H_{22}OPN$. Вычислено: *MR* 57,44

Найдено %: P 16,35; 16,21
$C_9H_{22}OPN$. Вычислено %: P 16,1

Выход эфира 11,3 г, или 61% от теоретического.

6. **н.Бутиловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты.** В реакцию было взято 6 г н.бутилового спирта, 9,5 г триэтиламина, 120 мл абсолютного эфира и 15,5 г хлорангидрида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Константы н.бутилового эфира диэтиламидоэтилфсофинистой кислоты следующие: т. кип. 88—89° (10 мм); d_4^{20} 0,8800: n_D^{20} 1,4450.

Найдено: *MR* 62,09
$C_{10}H_{24}OPN$. Вычислено: *MR* 62,15

Найдено %: P 15,26; 15,15
$C_{10}H_{24}OPN$. Вычислено %: P 15,1

Выход эфира 11,7 г или 61,7% от теоретического.

7. **Изобутиловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислот.** Получен из 7,3 г изобутилового спирта, 12 г триэтиламина (избыток 2 г), 130 мл абсолютного эфира и 16,6 г хлорангидрида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Константы эфира: т. кип. 79—80° (10 мм); d_4^{20} 0,8739; n_D^{20} 1,4423.

Найдено: *MR* 62,19
$C_{10}H_{24}OPN$. Вычислено: *MR* 62,15

Найдено %: P 15,15; 15,17
$C_{10}H_{24}OPN$. Вычислено %: P 15,1

Выход эфира 13,5 г, или 71% от теоретического.

8. **н. Гексиловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты.** Для синтеза эфира в реакцию было взято 8 г н.гексилового спирта, 9 г

триэтиламина, 100 мл абсолютного эфира и 13,1 г хлорангидрида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Полученный н.гексиловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты имел следующие константы: т. кип. 80—81° (1 мм); d_4^{20} 0,8787; n_D^{20} 1,4500.

Найдено: *MR* 71,37
$C_{12}H_{28}PON$. Вычислено: *MR* 71,29

Найдено %: P 13,61; 13,50
$C_{12}H_{28}PON$. Вычислено %: P 13,32

Выход эфира 11,1 г, или 61% от теоретического.

9. н.Гептиловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Для синтеза эфира было взято 9 г н.гептилового спирта, 8,5 триэтиламина, 100 мл абсолютного эфира и 12,8 г хлорангидрида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Константы полученного н.гептилового эфира диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты: т. кип. 101—102° (1 мм); d_4^{20} 0,8794; n_D^{20} 1,4513.

Найдено: *MR* 75,73
$C_{13}H_{30}PON$. Вычислено: *MR* 75,21

Найдено %: P 12,31; 12,38
$C_{13}H_{30}PON$. Вычислено %: P 12,58

Выход эфира 7,6 г, или 40% от теоретического.

10. н.Октиловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Для синтеза эфира было взято 10,3 г н.октилового спирта, 9,5 г триэтиламина, 100 мл абсолютного эфира и 13,2 г хлорангидрида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Полученный эфир имел следующие константы: т. кип. 115—116° (2 мм); d_4^{20} 0,8794; n_D^{20} 1,4528.

Найдено: *MR* 80,31
$C_{14}H_{32}PON$. Вычислено: *MR* 80,53

Найдено %: P 12,22; 12,18
$C_{14}H_{32}PON$. Вычислено %: P 11,9

Выход эфира 6,2 г, или 30% от теоретического.

11. н.Нониловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Для синтеза н.нонилового эфира в реакцию было взято 10,8 г н.нонилового спирта, 8,5 г триэтиламина, 100 мл абсолютного эфира и 16 г хлорангидрида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Полученный эфир имеет следующие константы: т. кип. 121—122° (2 мм); d_4^{20} 0,8800; n_D^{20} 1,4550.

Найдено: *MR* 84,93
$C_{15}H_{34}PON$. Вычислено: *MR* 85,15

Найдено %: P 11,60; 11,51
$C_{15}H_{34}PON$. Вычислено %: P 11,30

Выход эфира 7,1 г, или 27% от теоретического.

12. н.Дециловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. н. Дециловый эфир был получен из 12,5 г н.децилового спирта, 9 г триэтиламина, 100 мл абсолютного эфира и 13,2 г хлорангида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. н.Дециловый эфир диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты был получен со следующими константами: т. кип 134—135° (2 мм); d_4^{20} 0,9806; n_{20}^D 1,4569.

Найдено: *MR* 89,50
$C_{16}H_{36}PON$. Вычислено: *MR* 89,76

Выход эфира 5,4 г, или 22% от теоретического.

II. Синтез эфиров диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты

1. Хлорангидрид диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, трубкой для ввода углекислоты, помещалось 9,2 г хлорангидрида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. К хлорангидриду было добавлено порциями 1,75 г серы (в порошкообразном состоянии), «на холоду» реакция не идет. При нагревании до 120° некоторая часть серы растворилась, но по охлаждении она выпала вновь. Тогда в колбу было добавлено несколько кристалликов треххлористого алюминия, тотчас же началась реакция. Температура в колбе начала быстро повышаться, достигнув к концу реакции 170°. Содержимое колбы при этом окрасилось в коричневый цвет. Перегонкой продуктов реакции в вакууме из колбы Арбузова был выделен хлорангидрид диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты со следующими константами: т. кип. 94—95° (1 мм); n_D^{20} 1,1135; d_4^{20} 1,5205;

Найдено: *MR* 54,55
$C_6H_{15}PNSCl$. Вычислено: *MR* 54,68

Найдено %: P 15,82; 15,6
$C_6H_{15}PNCl$. Вычислено %: P 15,55

Выход хлорида 8,8 г, или 80% от теоретического.

2. Синтез метилового эфира диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, трубкой для ввода углекислоты и обратным холодильником, помещалось 4,5 г метилового эфира диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты. Присоединение серы к эфиру идет очень энергично, поэтому сера вносилась небольшими порциями. Последние порции серы присоединяются вяло при нагревании до 140—150°, вся взятая в реакцию сера (0,89 г) растворилась. Перегонкой продукта реакции в вакууме выделен метиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты со следующими константами: т. кип. 112—113° (10 мм); d_4^{20} 1,0287; n_D^{20} 1,4882.

Найдено: *MR* 54,63
$C_7H_{18}PONS$. Вычислено: *MR* 54,84

Найдено %: P 15,82; 15,9; S 16,21; 16,15
$C_7H_{18}PONS$. Вычислено %: P 15,79; S 16,05

Выход эфира 3,7 г, или 69% от теоретического.

3. Этиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. Присоединение серы проводилось аналогично только что описанному методу. В реакцию взято 4,1 этилового эфира диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты и 0,75 г серы. Перегонкой продуктов реакции в вакууме из колбы Арбузова выделен этиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. Константы эфира: т. кип. 115—116° (9 мм); d_4^{20} 1,0042; n_D^{20} 1,4828.

Найдено: *MR* 59,48
$C_8H_{20}PONS$. Вычислено: *MR* 59,55

Найдено %: P 15,0; 14,95
$C_8H_{20}PONS$. Вычислено %: P 14,82

Выход эфира 3,6 г, или 73% от теоретического.

4. н.Пропиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. В реакцию было взято 5 г н.пропилового эфира диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты и 0,8 г серы. Перегонкой продукта реакции в вакууме из колбы Арбузова был получен н.пропиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. Константы эфира: т. кип. 84—85° (1 мм); d_4^{20} 0,9892; n_D^{20} 1,4801.

Найдено: *MR* 64,13
$C_9H_{32}PONS$. Вычислено: *MR* 64,17

Найдено %: P 14,11; 14,18
$C_9H_{32}PONS$. Вычислено %: P 13,9

Выход эфира 3,8 г, или 65% от теоретического.

5. Изопропиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. В реакцию получения эфира было взято 4,7 г пропилового эфира диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты и 0,78 г «серного цвета». Разгонкой продукта реакции в вакууме из колбы Арбузова был выделен изопропиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты со следующими константами: т. кип. 118,5—119° (9 мм); d_4^{20} 0,9858; n_D^{20} 1,4781.

Найдено: *MR* 64,13
$C_9H_{22}PONS$. Вычислено: *MR* 64,17

Найдено %: P 14,05; 14,12
$C_9H_{22}PONS$. Вычислено %: P 13,9

Выход эфира 3,7 г, или 67,5% от теорет.

6. н.Бутиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. Эфир был получен из 6,2 г н.бутилового эфира диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты и 0,97 г «серного цвета». Фракционированной перегонкой в вакууме из колбы Арбузова получен н.бутиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты со следующими константами: т. кип. 88—89° (1 мм); d_4^{20} 0,9789; n_D^{20} 1,4785.

Найдено: *MR* 68,67
$C_{10}H_{24}PONS$. Вычислено: *MR* 68,79

Найдено %: P 13,28; 13,11
$C_{10}H_{24}PONS$. Вычислено %: P 13,18

Выход эфира 4,4 г, или 61% от теоретического.

7. Изобутиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. Для синтеза эфира в реакцию было взято 4 г изобутилового эфира диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты и 0,62 г «серного цвета». Перегонкой в вакууме из колбы Арбузова был выделен изобутиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. Константы эфира: 132—133° (13 мм): d_4^{20} 0,9739; n_D^{20} 1,4750.

Найдено: *MR* 68,60
$C_{10}H_{24}PONS$. Вычислено: *MR* 68,79

Найдено %: P 13,31; 13,22
$C_{10}H_{24}PONS$. Вычислено %: P 13,18

Выход эфира 2,9 г, или 63% от теоретического.

8. Гексиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. Для синтеза эфира было взято 6,4 г гексилового эфира диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты и 0,88 г серы. Перегонкой продукта реакции в вакууме из колбы Арбузова выделен гексиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. Константы эфира: т. кип. 132—133° (1,5 мм); d_4^{20} 0,9642; n_D^{20} 1,4790.

Найдено: *MR* 78,64;
$C_{12}H_{28}PONS$. Вычислено: *MR* 78,73

Найдено %: P 11,54; 11,72
$C_{12}H_{28}PONS$. Вычислено %: P 11,68

Выход эфира 3,6 г, или 49,5% от теоретического.

9. Гептиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. В реакцию было взято 3,2 г н.гептилового эфира дитиламидоэтилфосфи-

нистой кислоты и 0,41 г «серного цвета». Перегонкой продукта реакции в вакууме из колбы Арбузова был получен гептиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. Константы эфира: т. кип. 137—137,5° (2 мм); d_4^{20} 0,9578; n_D^{20} 1,4789.

Найдено: *MR* 82,74
$C_{13}H_{30}PONS$. Вычислено: *MR* 82,65

Найдено %: P 10,82, 10,91
$C_{13}H_{30}PONS$. Вычислено %: P 11,10

Выход эфира 1,15 г, или 32% от теоретического.

10. **Октиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты.** Для синтеза эфира было взято 4,8 г октилового эфира диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты и 0,59 г «серного цвета». Перегонкой продукта реакции в вакууме из колбы Арбузова был выделен октиловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты со следующими константами: т. кип. 144—144,5° (1 мм); d_4^{20} 0,9516; n_D^{20} 1,4793.

Найдено: *MR* 87,45
$C_{14}H_{32}PONS$. Вычислено: *MR* 87,27

Найдено %: P 10,11; 10,2
$C_{14}H_{32}PONS$. Вычислено %: P 10,37

Выход эфира 1,8 г, или 33,4% от теоретического.

11. **Нониловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты.** Для получения эфира было взято в реакцию 4,2 г нонилового эфира диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты, 0,49 г «серного цвета». Перегонкой продуктов реакции в вакууме из колбы Арбузова был выделен нониловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты. Константы эфира: т. кип. 151—152° (1 мм); d_4^{20} 0,9495; n_D^{20} 1,4796.

Найдено: *MR* 91,91
$C_{15}H_{34}PONS$. Вычислено: *MR* 91,88

Найдено %: P 9,81; 9,78
$C_{15}H_{34}PONS$. Вычислено %: P 10,1

Выход эфира 1,2 г, или 25,6% от теоретического.

12. **Синтез децилового эфира диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты.** Этот эфир был получен из 4,9 г децилового эфира диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты и 0,54 г «серного цвета». Перегонкой продуктов реакции в вакууме из колбы Арбузова был получен дециловый эфир диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты со следующими константами: т. кип. 170—172° (1 мм); d_4^{20} 0,9446; n_D^{20} 1,4800.

Найдено: *MR* 96,67
$C_{16}H_{36}PONS$. Вычислено: *MR* 96,51

Найдено %: P 9,34; 9,45
$C_{16}H_{36}PONS$. Вычислено %: P 9,66

Выход эфира 1,05 г, или 19,2% от теоретического.

III. Действие этилового спирта на хлорангидрид диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещалось 20 г хлорангидрида диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты и 50 мл абсолютного эфира. При наружном охлаждении реакционной колбы снегом с солью при помощи капельной воронки было прилито в течение 40 мин. 11 г этилового спирта. При прикапывании спирта выпадает осадок, реакция велась в токе углекислоты.

Осадок был отфильтрован на вакуум-фильтре, а остаток после отгонки эфира был перегнан в вакууме из колбы Арбузова. Получено:

Фр. I, т. кип. до 55° (32 мм); 0,9 г
Фр. II, т. кип. 55—60° (32 мм); 14,1 г
Остаток 0,8 г

При вторичной перегонке фракции II было получено:

Фр. I, т. кип. до 55° (32 мм); 0,47 г
Фр. II, т. кип. 55—56° (32 мм); 10,5 г
Фр. III, т. кип. 56—61° (32—33 мм); 2,7 г

Фракция II с т. кип. 55—56° (32 мм), как это подтвердили анализы и константы, оказалась диэтиловым эфиром этилфосфинистой кислоты: d_4^{20} 0,9200; n_D^{20} 1,4215.

Найдено: *MR* 41,44
$C_6H_{15}PO_2$. Вычислено: *MR* 41,39

Найдено %: P 20,73; 20,68
$C_6H_{15}PO_2$. Вычислено %: P 20,65

Кристаллическое вещество было дважды перекристаллизовано из спирта и, как это подтвердил анализ на хлор, оказалось солянокислой солью диэтиламина.

Найдено %: Cl 32,28; 32,36
$C_4H_{12}NCl$. Вычислено %: Cl 32,45

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы хлорангидрид диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты и эфиры диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты от метилового до децилового.
2. Присоединением серы к хлорангидриду диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты в присутствии треххлористого алюминия получен хлорангидрид диэтиламидоэтилтиофосфиновой кислоты.
3. Присоединением серы к эфирам диэтиламидоэтилфосфинистой кислоты получены эфиры диэтиламидотиофосфиновой кислоты, начиная от метилового и кончая дециловым.
4. При действии спиртов на хлорангидрид диэтиламидоэтилфсофинистой кислоты образуется полный эфир этилфосфинистой кислоты, с отщеплением амидной группы (в виде солянокислого диэтиламина).

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
11.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Kosolapoff a. R. M. Watson, J. Am. Chem. Soc., №9, 73, 4101 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

Б. А. АРБУЗОВ и В. С. ВИНОГРАДОВА

ПАРАХОРЫ МЕТИЛТРИАЛКИЛСИЛАНОВ

При использовании для вычисления теоретического значения парахора метода групповых значений Гиблинга и сравнении полученных величин с практически найденными значениями парахоров для ряда типов органических соединений была обнаружена необходимость введения определенных поправок к значению парахора, обусловленных, по мнению Гиблинга, взаимодействием углеводородных цепей между собой (поправки на параллельность) [1]. Подобного рода поправки были обнаружены у соединений сложноэфирного типа [1,2], аминов [3], арсинов [4], где имеются или полярная группа (C = O, P = O, S = O) или атомы с неиспользованными парами электронов, которые могут вызывать изгибание эфирных или углеводородных цепей по направлению к центральной полярной группе или атому с неиспользованной парой электронов. После изгибания цепи располагаются параллельно друг другу, обусловливая поправку на параллельность. Наряду с соединениями указанного типа интересно было бы проследить, будут ли проявляться поправки на параллельность у соединений углеводородного характера, не содержащих полярных групп или атомов с неиспользованными парами электронов.

В последнее время значительное внимание уделялось изучению парахоров углеводородов [5]. Парахор оказался весьма чувствительным по отношению к строению углеводородной молекулы. Особенно резко проявляется наличие боковых цепей и их положение в молекуле углеводородов (Strain constant) [6]. Все экспериментальные данные, однако, относятся к углеводородам с короткими боковыми цепями (метил, этил), на которых нельзя выяснить, имеет ли в них место взаимодействие и параллельность углеводородных цепей [5]. Для выяснения вопроса о поправках на параллельность вместо углеводородов с длинными цепями типа триалкилметана и тетраалкилметана нами были выбраны сравнительно более доступные аналогично построенные силаны. Так как поправка на параллельность более ярко проявляется при наличии в молекуле трех цепей, нежели четырех (здесь возможно попарное взаимодействие), для исследования был получен ряд метилтриалкилсиланов.

В табл. 1 приведены константы соединений, полученных нами аналогично описанному метилтриэтилсилану [8] взаимодействием трихлорметилсилана с соответствующими магнийброморганичекими соединениями.

В литературе имеются также данные по синтезу соединений № 1, 2 и 3, табл. 1, однако их свойства полностью не описаны. Соединения № 1 и 2 были получены взаимодействием соответствующих триалкилфторсиланов с магнийиодметилом. Для вещества № 1 из констант приводится только т. кип. 126,8° (760 мм) [9], для № 2— т. кип. 183° (765 мм); $n_D^{16,5}$ 1,4290 и данные анализа: найдено %: C 69,5; H 14,1; вычислено %: C 69,7; H 14,05 [9]. Для метилтрибутилсилана (№ 3), полученного действием C_4H_9Li на метилтриэтилсилан, дается т. кип. 101—104° (9 мм) [10].

Литературные данные о вычислении парахоров алифатических углеводородов указывают на необходимость учитывать поправки к значению

молекулярного парахора на взаимодействие боковых цепей, однако поправки, приведенные различными исследователями, не являются постоянными. «Константа напряжения» (Strain constant) Мумфорда и Филлипса на каждую боковую цепь составляет приблизительно 3 ед. и изменяется в зависимости от строения молекулы и длины боковой цепи. Гиблинг на примере 2,3-диметилпентана и 3,4-диметилгексана выводит поправку

Таблица 1

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °C	Давлен. (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_0^{20}	MR найдено	MR вычислено *	γ^{20}
1	$(C_2H_5)_3SiCH_3$**	123—124	(760)	1,4130	0,7420	43,78	44,17	20,82
2	$(n\text{-}C_3H_7)_3SiCH_3$	182,5—183,5	(765)	1,4280	0,7660	57,88	58,06	22,90
3	$(n\text{-}C_4H_9)_3SiCH_3$	117—118	(17)	1,4375	0,7818	71,92	71,95	24,53
4	$(n\text{-}C_6H_{13})_3SiCH_3$	176,5—177	(9)	1,4465	0,8016	99,41	99,73	26,75
5	$(C_8H_{17})_3SiCH_3$	209,5—211	(5)	1,4520	0,8128	127,27	127,51	28,35
6	$(C_{10}H_{21})_3SiCH_3$	261—262,5	(4,5)	1,4565	0,8211	155,0	155,29	29,70

* Молекулярная рефракция вычислена по связям. Рефракция связи C—Si принята равной 2,5 ед. [7].

** Литературные данные: т. кип. 127°(760 мм), n_D^{26} 1,4160; d_{20}^{20} 0,7437, MR найдено 43,98.

в —1,7 ед, и в —1,2 ед. для триэтилметана [11]. Квелл для 17 изомерных октанов указывает на изменение поправки от —2,1 до —6,5 ед. и принимает при вычислениях среднее значение —3,7 ед. на каждое разветвление [5].

В табл. 2 приводятся данные определения парахоров, полученные нами для ряда метилтриалкилсиланов, начиная с метилтриэтил- и кончая метилтридецилсиланом, где ответвленные цепи значительно больше.

Атомные парахоры кремния, приведенные в литературе, вычислены из парахоров тетраалкилсиланов [12] и других классов соединений и имеют несовпадающие, изменяющиеся от 25,8 до 38,2 ед. значения [13]. Нами из парахора метилтриэтилсилана вычислен парахор группы

$$(C)-\underset{\diagdown (C)}{\overset{\diagup (C)}{Si}}-(C),$$ равный 33,38 ед.

Теоретические значения парахоров вычислены методом «групповых значений» как с учетом взаимодействия боковых цепей в молекуле (I — трех, II — двух цепей), так и не учитывая возможности взаимодействия цепей между собой. Расхождения наблюдаемых и вычисленных парахоров в последнем случае превышают ошибку опыта (изменяются от —0,3 до —1,5%), что указывает на необходимость принятия поправок к значению молекулярного парахора на параллельность цепей после изгибания у γ-углеродного атома (поправки на γ-углерод каждой цепи —1,4 ед.) [14].

Лучшие совпадения наблюдаемых парахоров с вычисленными имеют место при принятии взаимодействия двух цепей в молекуле и значительные разницы в парахорах (от +0,8 до +2,1%) для структуры с параллельностью трех цепей (табл. 2). Данные табл. 2 позволяют сделать заключение, что для молекулы метилтриалкилсиланов более вероятна вытянутая форма строения с параллельностью двух цепей, что согласуется с данными по парахорам, полученными ранее для эфиров ортопропионовой и ряда других кислот [15], где центральный атом не имеет полярности.

Квелл [5] в последнее время предложил при вычислении исходить из атомных парахоров и вычислил парахор группы CH_2 = 40,0 ед. при $n < 12$ и 40,3 для $n < 12$. Парахоры метилтриалкилсиланов, вычисленные по атомным парахорам Квелла с поправкой на два разветвления в молекуле (—3,7 × 2 = —7,4 ед.), значительно разнятся с наблюдаемыми значениями. Разница в этом случае составляет +2,5% для метилтриэтилсилана, +1,3% для метилтри-н.пропилсилана, далее снижается до +0,1 у метилтри-н.бутилсилана и приобретает отрицательное значение, постепенно возрастающее до —0,9 ед. у метилтридецилсилана. Таким образом, лучшие совпадения найденных и вычисленных величин парахоров имеют место при вычислении методом «групповых значений», нежели при применении атомных парахоров Квелла.

Таблица 2

№ по пор.	Формула вещества	P		Примененные поправки	Расхождение в %
		найдено	вычислено		
1	$(C_2H_5)_3SiCH_3$	374,9	—	—	—
2	(н. $C_3H_7)_3SiCH_3$	492,2	491,1	3γ—4,2	+0,2
3	(н. $C_4H_9)_3SiCH_3$	610,3	I 605,2	3γ 3 ‖ —10,8	+0,8
			II 609,7	3γ ‖ —6,4	+0,1
4	$(C_6H_{13})_3SiCH_3$	847,1	I 834,1	3γ 9 ‖ —24,0	+1,5
			II 847,5	3γ 3 ‖ —10,8	0
5	$(C_8H_{17})_3SiCH_3$	1086,7	I 1064,2	3γ 15 ‖ —37,2	+2,1
			II 1086,6	3γ 5 ‖ —15,2	0
6	$(C_{10}H_{21})_3SiCH_3$	1322,0	I 1316,3	3γ 21 ‖ —50,4	+0,4
			II 1326,8	3γ 7 ‖ —19,6	—0,3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилтриалкилсиланы были получены общим методом взаимодействия трихлорметилсилана с соответствующими магнийброморганическими соединениями.

Метилтриэтилсилан. Магнийбромэтил был приготовлен из 16,5 г магния и 75 г бромистого этила (прибавлен по каплям) в 250 мл сухого эфира. Постепенно, при помешивании прибавлялся трихлорметилсилан, т. кип. 66° (20 г). Реакция идет бурно. После окончания прибавления CH_3SiCl_3 смесь нагревалась с обратным холодильником на водяной бане 3 часа. После отгонки эфира остаток нагревался еще 3 часа, а затем был разложен 10%-ной HCl. Кислота прибавлялась по каплям (обратный холодильник). К продукту реакции прибавлено небольшое количество эфира. Эфирный раствор, промытый водой, содой и снова водой, высушен над хлористым кальцием. Эфир отогнан. При перегонке остатка получено 6 г метилтриэтилсилана с т. кип. 123,0—124,0° (760 мм). Метилтриэтилсилан был перегнан над металлическим натрием, т. кип. 123—124° (760 мм); n_D^{20} 1,4130, d_0^{20} 0,7420, найдено *MR* 43,78; вычислено *MR* 44,17; γ^{20} 20,82.

Метилтрипропилсилан получался аналогично метилтриэтилсилану. В реакцию взято 13 г магния, 65 г бромистого пропила, 250 мл сухого эфира. К магнийбромпропилу сразу прибавлено 20 г трихлорметилсилана. Реакция началась при подогревании на водяной бане. Смесь нагревалась 3 часа. После отгонки эфира остаток нагревался еще 6 час. Разбавленная соляная кислота прибавлялась при охлаждении льдом. Промытый и высушенный продукт перегнался с дефлегматором Видмера без остатка при 177—181° (765 мм); 7 г. Вторично метилтрипропилсилан был

перегнан над металлическим натрием: т. кип. 182,5—183,5° (765 мм); n_D^{20} 1,4280; d_0^{20} 0,7660; найдено *MR* 57,88; вычислено *MR* 58,06; γ^{20} 22,90.

Анализ метилтриалкилсиланов ввиду большой их стойкости проводился путем органического сожжения. Навеска вещества в лодочке засыпалась смесью тонкоизмельченной окиси меди и $PbCrO_4$. Часть окиси меди в трубке для сожжения заменялась на $PbCrO_4$, который засыпался в патрон из медной сетки. Сожжение метилтриалкилсиланов без $PbCrO_4$ вело, очевидно, к образованию неразрушимых при нагревании карбидов [16], что давало в случае метилтрипропил-, -триоктил- и -тридецилсилана во всех анализах заниженное на 1,5—3,5% содержание углерода при хорошем совпадении данных для водорода.

Найдено %: C 69,73; H 14,11
$C_{10}H_{24}Si$. Вычислено %: C 69,72; H 14,04

Метилтрибутилсилан получен аналогично. Взято магния 10,7 г, бромистого бутила 60 г, 180 мл сухого эфира. Получено магнийорганическое соединение. При перемешивании быстро прибавлено 20 г CH_3SiCl_3. Реакция прошла с разогреванием. При нагревании выпал осадок. Эфир отогнан и все нагревалось 5 час. на водяной бане. Твердый осадок разложен при охлаждении снегом 10%-ной соляной кислотой. Продукт промыт водой, содой, прибавлено небольшое количество эфира, эфирный раствор промыт еще раз водой и высушен хлористым кальцием. Эфир отогнан. Остаток обработан серной кислотой, промыт, разбавлен эфиром и высушен хлористым кальцием. Сернокислотный слой разбавлен водой, извлечен эфиром, промыт и высушен над хлористым кальцием. Перегонкой в вакууме получены фракции:

Фр. I, т. кип. 64—66° (6,5 мм); 4 г
Фр. II, т. кип. 92,5—93,5° (5 мм); 13 г

При второй перегонке высшей фракции получен метилтрибутилсилан с т. кип. 117—118° (17 мм); n_D^{20} 1,4375, d_0^{20} 0,7818, найдено *MR* 71,92; вычислено *MR* 71,95; γ^{20} 24,53.

Найдено %: C 72,74; H 14,11
$C_{13}H_{30}Si$. Вычислено %: C 72,81; H 14,10

Метилтригексилсилан. Метилтригексилсилан в литературе не описан. В реакцию взято 7,5 г магния и 50 г бромистого гексила с т. кип. 46—47° (13 мм) (прибавлен по каплям). Реакция проводилась в 150 мл сухого эфира. К магнийбромгексилу прибавлено по каплям 10 г CH_3SiCl_3. Смесь нагревалась на водяной бане 1,5 часа. При стоянии выпал осадок. Эфир отогнан, осадок нагревался еще 5,5 час., а затем осторожно разложен 10%-ной соляной кислотой. Кислота прибавлялась по каплям (обратный холодильник). Продукт промыт водой, содой, после чего прибавлен эфир. Эфирный раствор промыт водой и высушен над хлористым кальцием. Эфир отогнан. Перегонкой в вакууме с небольшим дефлегматором Видмера получены фракции:

Фр. I, т. кип. 105—172,5° (8 мм)
Фр. II, т. кип. 172,5—174° (8 мм) (не исправлено)—12,5 г

При второй перегонке с укороченным термометром выделен продукт с т. кип. 176,5—177° (9 мм); n_D^{20} 1,4465; d_0^{20} 0,8016; найдено *MR* 99,41; вычислено *MR* 99,73; γ^{20} 26,75.

Найдено %: C 76,56; H 14,19
$C_{19}H_{42}Si$. Вычислено %: C 76,43; H 14,18

Метилтриоктилсилан. Метилтриоктилсилан в литературе не описан. В реакцию взято бромистого октила 65 г и магния 8 г. К раствору магнийбромоктила сразу прибавлено 12 г CH_3SiCl_3. Реакция началась не сразу,

при нагревании на водяной бане (3 часа) выпал осадок. Эфир отогнан, и все нагревалось еще 8 час. Продукт реакции обработан аналогично описанным выше. При разгонке в вакууме вещество сильно пенится. В результате многих перегонок с небольшим дефлегматором Видмера выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 137—141° (4,5 мм); 4 г
Фр. II, т. кип. 205—210° (3 мм); 14,5 г

При перегонке высшей фракции получен продукт с т. кип. 209,5—211° (5 мм); n_D^{20} 1,4520; d_0^{20} 0,8128: найдено *MR* 127.27: вычислено *MR* 217,51; γ^{20} 28,35.

Найдено %: C 78,05; H 14,13
$C_{25}H_{54}Si$. Вычислено %: C 78,45; H 14,22

Метилтридецилсилан. Метилтридецилсилан в литературе не описан. Магнийбромдецил был приготовлен из 66 г бромистого децила и 7,2 г магния в сухом эфире. К магнийбромдецилу прибавлено 10 г CH_3SiCl_3. Реакция прошла без разогревания. Осадок выпал при нагревании в течение 3 час. на водяной бане. После отгонки эфира смесь нагревалась еще 8 час. Продукт разложен и обработан аналогично описанным выше. Перегонка велась из колбы Арбузова. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. до 187° (3 мм)
Фр. II, т. кип. 187—215° (3 мм)
Фр. III, т. кип. 215—230° (3 мм)

Разгонкой фракции, кипящей до 187° (3 мм), с дефлегматором Видмера получено 6 г н.декана: т. кип. 62—63° (15 мм); n_D^{20} 1,4130. В результате нескольких перегонок высших фракций выделено 12 г вещества с т. кип. 261—262,5° (4,5 мм); n_D^{20} 1,4565; d_0^{20} 0,8211; найдено *MR* 155,0; вычислено *MR* 155,29; γ^{20} 29,70.

Перегонка метилтридецилсилана в колбе с небольшим дефлегматором Видмера оказалась невозможной. Вещество перегонялось только при сильном перегреве, перетекая по стенкам сплошной пленкой.

Найдено %: C 79,89; H 14,44
$C_{31}H_{66}Si$. Вычислено %: C 80,08 14,31

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы не описанные в литературе метилтригексил-, метилтриоктил-, **метилтридецилсилан**.

2. Определены парахоры ряда метилтриалкилсиланов, начиная от метилтриэтилсилана и кончая метилтридецилсиланом.

3. По данным парахоров, более вероятна вытянутая форма строения молекулы метилтриалкилсиланов с параллельностью двух цепей, совпадающая со структурой эфиров ортопропионовой кислоты, принятой ранее также на основании данных парахоров, где также отсутствует какой-либо вид полярности центрального атома.

Химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского Государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
22.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. T. W. Gibling, J. Chem. Soc., **1944**, 380.
2. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. ОХН, **1951**, № 6, 733, ЖФХ, **22**, 303 (1948); ДАН, **60**, 779 (1948); В. С. Виноградова, Уч. зап. КГУ, **110**, кн. 9, стр. 5, 1950.

3. Б. А. Арбузов и Л. М. Гужавина, ДАН, 61, 63 (1948); Б. А. Арбузов и Л. М. Катаева, ЖФХ, 26, 1298 (1952).
4. К. И. Кузьмин, Г. Камай, Сб. статей по общ. химии, Изд. АН СССР, М.— Л., 1953, I, 223—228.
5. O. R. Quayle, Chem. Rev., 53, 439 (1953).
6. S. A. Mumford, J. W. C. Phillips, J. Chem. Soc., 1929, 2112.
7. E. L. Warrick, J. Am. Chem. Soc., 68, 2455 (1946).
8. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, P. A. Di Giorgio, W. A. Strong, J. Am. Chem. Soc., 68, 475 (1946).
9. C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1949, 2755.
10. Larsson van Gilse van der Pals, Chem. Abs., 1952, 2516.
11. T. W. Gibling, J. Chem. Soc., 1945, 239.
12. W. J. Jones, L. H. Thomas, E. H. Pritchard, S. T. Bowden, J. Chem. Soc. (1946), 824.
13. H. Gilman and G. E. Dunn, Chem. Rev., 52, 81 (1953).
14. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, 60, 779 (1948).
15. Б. А. Арбузов и Е. К. Юлдашева, ДАН, 70, 231 (1950).
16. К. А. Андрианов, М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, стр. 310, Оборонгиз, 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 6

И. Л. КНУНЯНЦ и Н. П. ГАМБАРЯН

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ β-ЛАКТАМОВ*

После того как было установлено, что пенициллин содержит конденсированную тиазолидин-β-лактамную систему, последовал ряд синтезов лактамов β-аминокислот. К ранее известным методам образования β-лактамов присоединением кетонов к иминам [1—7] или ароматическим нитрозосоединениям [8], взаимодействием эфиров β-бромзамещенных карбоновых кислот с иминами в присутствии цинка [6, 9] и циклизацией β-аминокислот, их ацильных производных или эфиров [6, 10—12], в последние годы прибавился ряд новых: конденсация дважды ацилированных аминоацетилхлоридов с различными иминами и тиазолинами [13—18]; циклизация α-галоидоацильных производных аминомалонового эфира в присутствии оснований [19, 20] и конденсация диазометана с арилизоцианатами [21, 22].

Все эти способы дают лишь весьма ограниченные возможности синтеза β-лактамов, так как границы приложимости этих реакций узки и исходные соединения обычно трудно доступны. Теоретически не исключенной казалась возможность образования четырехчленного β-лактамного кольца при действии щелочей на амиды β-галоидзамещенных карбоновых кислот

$$\begin{matrix} R-CHBr-CH_2 \\ \qquad\qquad | \\ R'-NH-CO \end{matrix} \xrightarrow{-HBr} \begin{matrix} R-CH-CH_2 \\ \quad | \qquad | \\ R'-N\;-CO \end{matrix}$$

Однако действие спиртовых растворов щелочей, суспензии амида натрия в абсолютном эфире, жидкого аммиака, как и термическое отщепление галоидоводорода, неизбежно приводило к амидам соответствующих непредельных кислот (см. табл. 1 и 5). Очевидно, что нуклеофильная атака β-углеродного атома не осуществляется вследствие недостаточной электронной плотности амидного атома азота. Искомое направление реакции, таким образом, могло быть осуществлено лишь при подборе таких реагентов и условий реакции, которые смогли бы обеспечить сильное увеличение электронной плотности у атома азота. Естественным казалось применение растворов щелочных металлов или амидов щелочных металлов в жидком аммиаке. В этих условиях увеличивается кислотность амида и стабилизируется соль его иминной формы. Образование подобного рода соли естественно должно было повести к значительному увеличению электронной плотности атома азота. Таким образом создаются необходимые условия для атаки электрофильного β-атома углерода атомом азота, несущим неподеленную пару электронов.

$$\begin{matrix} Br \\ \uparrow \\ RCH-CH_2 \\ \uparrow \qquad | \\ R'N{=}C-O-K^+ \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} RCH-CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ R'N\;-C{=}O \end{matrix} + KBr$$

Опыты вполне оправдали наши ожидания. При обработке анилида β-хлор- и β-бромгидрокоричной кислоты раствором калия в жидком ам-

* Работа публикуется в порядке краткого сообщения.

Таблица 1

$$C_6H_5CHXCH_2CONHR \nearrow C_6H_5CH{=}CHCONHR \quad \searrow \begin{matrix} C_6H_5CH-CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ R-N-CO \end{matrix}$$

№ по пор.	R	X	Условия реакции	Выход $C_6H_5CH{=}CHCONH$ (R) в %	Выход $C_6H_5CH-CH_2$ / R—N—CO в %
1	C_6H_5	Cl	KNH_2	—	85*
2	C_6H_5	Cl	$NaNH_2$	—	75
3	C_6H_5	Cl	Раствор калия в жидком аммиаке	—	45**
4	C_6H_5	Cl	Жидкий аммиак (а)	74***	—
5	C_6H_5	Cl	KOH (б)	60	—
6	C_6H_5	Cl	3 часа, суспензия амида натрия в бензоле	35	—
7	C_6H_5	Br	KNH_2	—	94
8	C_6H_5	Br	$NaNH_2$	—	90
9	C_6H_5	Br	Раствор калия в жидком аммиаке	—	63****
10	C_6H_5	Br	Пиролиз при 140—150°; 20 мин.	45	—
11	C_6H_{11}	Cl	KNH_2	12,8	80
12	C_6H_{11}	Cl	$NaNH_2$	11,7	78
13	C_6H_{11}	Cl	NaOH (б)	88	—
14	$CH_2C_6H_5$	Cl	KNH_2	35	65
15	$CH_2C_6H_5$	Cl	KOH (б)	85	—
16	$CH_2C_6H_5$	Br	KNH_2	5	88
17	$CH_2CO_2C_2H_5$	Cl	4 дня; KNH_2	77*****	2
18	$CH_2CO_2C_2H_5$	Br	4 дня; KNH_2	29	37*****
19	$CHCO_2C_2H_5$ | $CH(CH_3)_2$	Br	KNH_2	11	69
20	$CHCO_2C_2H_5$ | $CH(CH_3)_2$	Br	Жидкий аммиак (а)	86	—
21	$CHCO_2C_2H_5$ | $CH(CH_3)_2$	Br	KOH (б)	89	—
22	$CCO_2C_2H_5$ ‖ $C(CH_3)_2$	Cl	KNH_2	19	62
23	$CCO_2C_2H_5$ ‖ $C(CH_3)_2$	Cl	3 дня, жидкий аммиак (а)	55	—
24	$CCO_2C_2H_5$ ‖ $C(CH_3)_2$	Cl	KOH (б)	73	—
25	$CCO_2C_2H_5$ ‖ $C(CH_3)_2$	Br	KNH_2	5	75,5

* Т. пл. 154—154,5° (из спирта). Смешанная проба с 1,4-дифенилазетидиноном, полученным конденсацией кетена с бензальанилином [1], плавится при той же температуре.

** Наряду с 1,4-дифенилазетидиноном образуется с выходом в 34% анилид гидрокоричной кислоты.

*** Т. пл. +151°; депрессии с анилидом коричной кислоты не дает.

**** Наряду с 1,4-дифенилазетидиноном получается с выходом в 18% анилид гидрокоричной кислоты.

***** В условиях реакции происходит аммонолиз сложноэфирной группы и получаются соответствующие амиды.

миаке образуется, наряду с анилидом гидрокоричной кислоты, 1,4-дифенилазетидинон-2 с хорошими выходами. Лучшие результаты дает применение растворов амидов натрия и калия в жидком аммиаке. Выходы 1,4-дифенилазетидинона-2 приближаются в этих условиях к количественным.

Исследования показали, что результат реакции почти не зависит от характера заместителя в аминогруппе и что выходы больше в случае применения амидов β-бром-, а не β-хлоргидрокоричной кислоты (табл. 1).

Этим методом удалось получить ряд новых N-замещенных азетидинонов, несущих у атома азота не только простые радикалы, но и остатки предельных и непредельных кислот

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CH - CH_2 \\ (CH_3)_2C = \underset{\displaystyle COOR}{\overset{|}{C}} - N - CO \end{array}$$

Свойства новых азетидинонов приведены в табл. 2.

Таблица 2

$$\begin{array}{c} C_6H_5-CH-CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ R - N - CO \end{array}$$

R	Найдено			Вычислено			Т. пл. в °С	Перекристаллизована из
	C	H	N	C	H	N		
C_6H_{11}	78,28	8,28	6,09	78,6	8,29	6,11	52—53	Гептана
CH_2CONH_2	64,45	5,98	13,64	64,7	5,88	13,72	144—145	Спирта
$-CHCO_2C_2H_5$ (CH(CH$_3$)$_2$)	69,36	7,71	5,12	69,4	7,63	5,09	Т. кип. 167—170 (1 мм)	
$-CCO_2C_2H_5$ (=C(CH$_3$)$_2$)	70,38	6,78	4,93	70,33	6,96	5,12	51—52	Гептана

Строение полученных β-лактамов было доказано омылением последних в соответствующие аминокислоты. Таким образом, метод в целом дает возможность перехода к β-аминокислотам и к трудно доступным смешанным аминокислотам (табл. 3)

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CH - CH_2 \\ (CH_3)_2CH - \underset{\displaystyle COOR}{CH} - N - CO \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{c} C_6H_5 - CH - CH_2COOH \\ (CH_3)_2CH - \underset{\displaystyle COOR}{CH} - NH \end{array}$$

Исходные амиды получались обычным путем — действием аминов на хлорангидриды β-бром- и β-хлоргидрокоричной кислоты*. При обработке β-бромгидрокоричной кислоты теоретическим количеством пятихлористого фосфора образуется, как обычно, хлорангидрид β-бромгидрокоричной кислоты, однако при нагревании β-бромгидрокоричной кислоты с избытком тионилхлорида атом брома количественно заменяется на хлор, причем образуется хлорангидрид β-хлоргидрокоричной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорангидрид β-хлорогидрокоричной кислоты [1]. 20 г β-бромгидрокоричной кислоты кипятили 2 час. с 30 мл хлористого тионила. На следующий день остаток после отгонки избытка хлористого тионила

* Свойства новых полученных амидов приведены в табл. 4 и 5.

Таблица 3

$$\underset{\text{R—N — CO}}{C_6H_5CH—CH_2} \xrightarrow{HOH} \underset{\text{R'—NH}}{C_6H_5CH—CH_2COOH}$$

R	R′	Условия реакции	Найдено				Вычислено				Т. пл. в °С	Перекристаллизовано из	Выход в %
			C	H	N	Cl	C	H	N	Cl			
C_6H_5	C_6H_5	1 час кипячения со спиртовой щелочью	74,7	6,29	—	—	74,6	6,23	—	—	134—135*	Этилацетата	83
C_6H_{11}	C_6H_{11}	То же	63,89	7,65	4,85	—	63,49	7,76	4,93	—	187—189***	Спирта с эфиром	79
$CH_2C_6H_5$	$CH_2C_6H_5$	»	75,04	6,38	5,44	—	75,3	6,66	5,49	—	184—185**	Бикарбоната	90
			66,08	6,07	—	11,83	65,87	6,17	—	12,18	189—190***	—	—
CH_2CONH_2	CH_2CO_2H	4 часа при 60—70° с 2 *N* HCl	59,25	5,90	6,19	—	59,2	5,83	6,28	—	205—206	Воды	69
$—CH(CO_2C_2H_5)—CH(CH_3)_2$	$—CH(CO_2C_2H_5)—CH(CH_3)_2$	2,5 час. при 60—70° с 20% HCl	—	—	3,93	—	—	—	4,26	—	183—185	Спирта	60
$—C(CO_2C_2H_5)=C(CH_3)_2$	H	1 час при 90—95° с 20% HCl	53,23	6,05	6,91	18,32	53,59	5,98	6,95	17,67	215—217****	Спирта с эфиром	80***

* В литературе [23] приводится т. пл. 134°.

** В литературе [12] приводится т. пл. 187—188°.

*** Выделен в виде хлоргидрата.

**** В литературе [24] приводится т. пл. 217—218°.

перегоняли в вакууме. Получено 19,3 г (86%) хлорангидрида β-хлоргидрокоричной кислоты с т. кип. 130—131 (14 мм).

Найдено %: C 52,59; H 4,01
[$C_9H_8OCl_2$. Вычислено %: C 53,20; H 3,94]

Замещенные амиды β-хлор- и β-бромгидрокоричной кислоты. К раствору 1 моля хлорангидрида в абсолютном эфире прибавляли по каплям, охлаждая льдом и перемешивая, раствор 2 моля, амина в абсолютном эфире. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали.

Таблица 4

$C_6H_5CHXCH_2CONHR$

R	X	Найдено				Вычислено				Т. пл. в °C	Перекристаллизован из	Выход в %
		C	H	N	X	C	H	N	H			
C_6H_5	Cl	69,36	5,50	—	13,25	69,37	5,39	—	13,7	135—135,5	Спирта	83
C_6H_5	Br	—	—	4,61	—	—	—	4,6	—	125,5—126	Этилацетата	85
C_6H_{11}	Cl	—	—	4,81	—	—	—	5,27	—	116—117	»	79
$CH_2C_6H_5$	Cl	69,46	5,76	—	13,34	70,2	5,85	—	13,0	116—116,5	Спирта	70
$CH_2C_6H_5$	Br	—	—	4,32	—	—	—	4,4	—	117—118	Этилацетата	75
$CH_2CO_2C_2H_5$	Cl	58,78	5,95	—	12,9	57,95	5,98	—	13,17	53—55	Петролейного эфира	73
$CH_2CO_2C_2H_5$	Br	—	—	4,41	—	—	—	4,46	—	82—83	Этилацетата	93
$-CCO_2C_2H_5$ ‖ $C(CH_3)_2$	Cl	—	—	4,6	—	—	—	4,52	—	115—116	Спирта	83
$CCO_2C_2H_5$ ‖ $C(CH_3)_2$	Br	—	—	3,74	—	—	—	3,95	—	125,5—126	Этилацетата	70
$-CHCO_2C_2H_5$ | $CH(CH_3)_2$	Br	—	—	3,64	—	—	—	3,9	—	80—81	Гептана	87

Таблица 5

$C_6H_5CH = CHCONHR$

R	Найдено			Вычислено			Т. пл. в °C	Перекристаллизовано из
	C	H	N	C	H	N		
C_6H_{11}			5,99			6,1	172—173	Водного спирта
$CH_2C_6H_5$	80,9	6,23		81,01	6,32		103—104*	Спирта
CH_2CONH_2	64,69	5,81	13,44	64,7	5,88	13,72	171—172	Спирта
$-CHCO_2C_2H_5$ | $CH(CH_3)_2$			5,01			5,09	116—117	Водного спирта
$-CCO_2C_2H_5$ ‖ $C(CH_3)_2$			5,12			5,12	164,5—165	Этилацетата
$-CCO_2CH_3$ ‖ $C(CH_3)_2$	68,67	6,68	5,39	69,5	6,56	5,4	144—145	Этилацетата

* В литературе для бензиламида коричной кислоты приводится т. пл. 94—96° [23].

Общий метод получения β-лактамов. В раствор 1 моля амида натрия или калия вносили 1 моль соответствующего амида β-галоидогидрокоричной кислоты; раствор энергично встряхивали и оставляли на ночь На следующий день аммик испаряли при комнатной температуре и остаток

промывали водой. Жидкие β-лактамы очищали перегонкой в вакууме, твердые — перекристаллизацией из соответствующих растворителей (табл. 2).

Замещенные амиды коричной кислоты. а) Замещенный амид β-галоидогидрокоричной кислоты вносили в жидкий аммиак, энергично встряхивали и оставляли на ночь. На следующий день аммиак испаряли при комнатной температуре, остаток промывали водой и перекристаллизовывали.

б) К 1 молю спиртового раствора щелочи прибавляли 1 моль соответствующего амида β-галоидогидрокоричной кислоты, смесь оставляли на 5—20 мин. при комнатной температуре, затем добавляли воды; выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из соответствующих растворителей (табл. 5).

ВЫВОДЫ

Найден новый метод синтеза β-лактамов из амидов β-галоидозамещенных карбоновых кислот. Получен ряд новых азетидинонов, несущих у атома азота остатки с карбоксильными группами. Метод дает возможность перехода к β-аминокислотам и трудно доступным смешанным иминокислотам.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
20. IV. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, Ber. 50, 1035 (1917).
2. H. Staudinger, H. W. Klever, P. Kober, Ann. 374, 1 (1910)
3. H. Staudinger, H. W. Klever, Ber., 40, 1149 (1907).
4. H. Staudinger, Ann. 356, 51 (1907).
5. H. Staudinger, J. Maier, Ann. 401, 292 (1913).
6. The Chemistry of Penicillin, Принстон, 1949, г., 973.
7. A. D. Holley, R. W. Holley, J. Am. Chem. Soc., 73, 3172 (1951).
8. H. Staudinger, S. Lelagin, Ber. 44, 365 (1911).
9. H. Gilman, M. Speeter, J. Am. Chem. Soc. 65, 2255 (1943).
10. R. W. Holley, A. D. Holley, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2124.
11. J. H. Mowat, C. A. 43, 7972. (1949).
12. R. W. Holley, A. D. Holley, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2129 (1949)
13. J. C. Sheehan, E. L. Buble, E. J. Corey, D. G. Laubach, J. J. Ryan, J. Am. Chem. Soc., 72, 3828 (1950).
14. J. C. Sheehan, J. J. Pyan, J. Am. Chem. Soc. 73, 1204, 4367 (1951).
15. J. C. Sheehan, H. W. Hill, E. l. Buhle, J. Am. Chem. Soc. 73, 4373 (1951).
16. J. C. Sheehan, G. D. Laubacb, J. Am. Chem Soc. 73, 4752, (1951).
17. J. C. Sheehun, G. D. Lanbach, J. Am. Chem. Soc. 73, 4376 (1951).
18. J. C. Sheehan, E. J. Corey, J. Am. Chem. Soc., 73, 4765 (1951).
19. J. C. Sheehan, A. K. Bose, J. Am. Chem. Soc., 72, 5158 (1950).
20. J. C. Scheehan, A. K. Bose, J. Am. Chem. Soc. 73, 1761 (1951)
21. J. C. Scheehan, P. P. Izzo, J. Am. Chem. Soc. 70, 1985 (1948).
22. J. C. Sheehan, P. P. Izzo, J. Am. Chem. Soc. 71, 4059 (1949)
23. S. Kushner, R. I. Cassell, J. Morton, J. H. Williams, J. Org. Chem. 16, 1283 (1951).
24. E. Fourneau, R. Billeter, Bull. Soc. Chim. 7, 593 (1940).
25. P. Posner, Ber. 38, 2316 (1905).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 6

Т. Я. МЕДВЕДЬ и М. И. КАБАЧНИК

АЦИЛИРОВАНИЕ АМИНОАЛКИЛФОСФИНОВЫХ И АМИНОАЛКИЛТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

В одной из предыдущих работ мы изучили ацилирование аминометилфосфиновой кислоты [1]. Оказалось, что последняя ацилируется труднее, чем ее карбоновый аналог — гликокол. Представлялось интересным исследовать ацилирование других аминоалкилфосфиновых кислот и их эфиров. Кроме того, нам необходимо было иметь N-ацильные производные аминоалкилфосфиновых кислот в качестве исходных веществ для некоторых других исследований.

Располагая доступным способом получения эфиров аминоалкилфосфиновых [2], аминоалкилтиофосфиновых кислот [3] и их эфиров, мы исследовали реакции ацетилирования и бензоилирования этих соединений. Мы нашли, что при реакции эфиров аминоалкилфосфиновых кислот с избытком уксусного ангидрида образуются соответствующие N-ацетильные производные. Эта реакция протекает энергично: при приливании уксусного ангидрида к эфиру аминоалкилфосфиновой кислоты наблюдается быстрое повышение температуры реакционной смеси до 50—70°, и процесс практически заканчивается в течение 30—40 мин. После отгонки избытка уксусного ангидрида остаток в большинстве случаев быстро твердеет, и достаточно одной перекристаллизации его для получения чистого вещества.

При реакции с уксусным ангидридом были получены: этиловый эфир α-ацетиламиноизопропилфосфиновой кислоты (I) с т. пл. 96—97° и этиловый эфир α-ацетиламинобензилфосфиновой кислоты (II) с т. пл. 144°. Аналогично протекает и ацилирование эфира аминоалкилтиофосфиновой кислоты уксусным ангидридом. Нами был получен этиловый эфир α-ацетиламиноизопропилтиофосфиновой кислоты (III),

$$(CH_3)_2C(NHCOCH_3)PO(OC_2H_5)_2 \quad (I)$$

$$C_6H_5CH(NHCOCH_3)PO(OC_2H_5)_2 \quad (II)$$

$$(CH_3)_2C(NHCOCH_3)PS(OC_2H_5)_2 \quad (III)$$

бесцветное вещество с т. кип. 128—129° (3 мм), которое легко твердеет при комнатной температуре и плавится при 47—48°.

Для получения ацетильных производных свободных аминоалкилфосфиновых кислот при реакции с уксусным ангидридом требуется нагревание реакционной смеси с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 1—2 час. После отгонки из реакционной смеси избытка уксусного ангидрида, остаток быстро твердеет, и полученное ацетильное производное может быть легко перекристаллизовано.

При реакции с уксусным ангидридом были получены α-ацетиламиноизопропилфосфиновая кислота (IV)

$$(CH_3)_2C(NHCOCH_3)PO(OH)_2 \quad (IV)$$

$$C_6H_5CH(NHCOCH_3)PO(OH)_2 \quad (V)$$

и α-ацетиламинобензилфосфиновая кислота (V). Обе кислоты плавятся с разложением — первая при 199—200°, вторая — при 188°.

При действии хлористого бензоила на эфиры аминоалкилфосфиновых кислот могут быть получены соответствующие N-бензоиламинопроизводные. Реакция проводилась в присутствии пиридина; в качестве растворителя применялся бензол. При бензоилировании этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты был получен этиловый эфир α-бензоиламиноизопропилфосфиновой кислоты (VI) с температурой разложения 105—106°. При реакции с этиловым эфиром α-аминобензилфосфиновой кислоты был получен этиловый эфир α-бензоиламинобензилфосфиновой кислоты (VII) с т. пл. 107°

$$(CH_3)_2C(NHCOC_6H_5)PO(OC_2H_5)_2 \quad \text{(VI)} \qquad C_6H_5CH(NHCOC_6H_5)PO(OC_2H_5)_2 \quad \text{(VII)}$$

Как и с хлористым бензоилом реакция может быть осуществлена с *p*-толуолсульфохлоридом. При взаимодействии последнего с этиловым эфиром α-аминоизопропилфосфиновой кислоты был получен этиловый эфир α-*p*-толуолсульфаминоизопропилфосфиновой кислоты (VIII)

$$(CH_3)_2C(NHSO_2C_6H_4CH_3\text{-}p)PO(OC_2H_5)_2 \quad \text{(VIII)} \qquad C_6H_5CH(NHSO_2C_6H_4CH_3\text{-}p)PO(OC_2H_5)_2 \quad \text{(IX)}$$

бесцветное вещество с т. пл. 121—123°; при взаимодействии с этиловым эфиром α-аминобензилфосфиновой кислоты был получен этиловый эфир α-*p*-толуолсульфаминобензилфосфиновой кислоты (IX)—кристаллическое вещество с т. пл. 127°.

Реакция хлористого бензоила со свободными аминокислотами наиболее успешно протекает в водно-щелочных растворах, в условиях бензоилирования по Шоттен-Бауману. Мы получили таким способом α-бензоиламиноизопропилфосфиновую кислоту (X) и α-бензоиламинобензилфосфиновую кислоту (XI)

$$(CH_3)_2C(NHCOC_6H_5)PO(OH)_2 \quad \text{(X)} \qquad C_6H_5CH(NHCOC_6H_5)PO(OH)_2 \quad \text{(XI)}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир α-ацетиламиноизопропилфосфиновой кислоты (I). К 0,97 г этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты было прибавлено 0,76 г свежеперегнанного уксусного ангидрида. Температура реакционной смеси при этом поднялась до 70°. После снижения температуры смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 15 мин. Избыток уксусного ангидрида отгонялся в вакууме; остаток в колбе закристаллизовался. Вещество было перекристаллизовано из петролейного эфира. Получено 0,74 г бесцветного кристаллического вещества; т. пл. 96—97°, выход 82% от теорет.

Найдено %: C 45,7; 45,5; H 8,5; 8,5; N 6,1; P 13,1; 12,8
$C_9H_{20}NPO_4$. Вычислено %: C 45,6; H 8,5; N 5,9; P 13,1

Этиловый эфир α-ацетиламинобензилфосфиновой кислоты (II). Из 1,22 г этилового эфира α-аминобензилфосфиновой кислоты и 0,76 г уксусного ангидрида получено 0,9 г бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 144°. Вещество кристаллизуется из абсолютного этилового спирта. Выход 63 %.

Найдено %: C 54,6; 54,9; H 7,2; 7,1; P 10,8; 10,8
$C_{13}H_{20}NPO_4$. Вычислено %: C 54,7; H 7,1; P 10,9

Этиловый эфир α-ацетиламиноизопропилтиофосфиновой кислоты (III). Получен из 3,15 г этилового эфира α-аминоизопропилтиофосфиновой кислоты и 2,28 г уксусного ангидрида. После отгонки избытка уксусного ангидрида в вакууме водоструйного насоса остаток реакционной смеси был перегнан в вакууме из колбы Кляйзена с саблей. После двукратной перегонки получено вещество с т. кип. 116—117° (2 мм) 2,5 г (выход 66%) с т. пл. 47—48°. Вещество обладает неприятным запахом, растворяется в органических растворителях и не растворяется в воде.

Найдено %: C 42,9; 42,5; H 8,1; 7,9; S 12,3; 12,9; P 12,2; 12,5; N 5,4; 5,3
$C_9H_{20}NPO_3S$. Вычислено %: C 42,7 H 7,9; S 12,7; P 12,2; N 5,5

α-Ацетиламиноизопропилфосфиновая кислота (IV). 3,14 г α-аминоизопропилфосфиновой кислоты (с 1 мол. H_2O, т. пл. 256°) и 15 г уксусного ангидрида нагревались в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане до полного растворения осадка, затем уксусный ангидрид был отогнан в вакууме, а твердый остаток перекристаллизован из метилового спирта. Получено 2,8 г бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 199—200°; выход 78% от теорет.

Найдено %: C 33,3; 33,2; H 6,8; 6,6; N 7,7; 7,5; P 17,0; 17,1
$C_5H_{12}NPO_4$. Вычислено %: C 33,1; H 6,7; N 7,7; P 17,1

α-Ацетиламинобензилфосфиновая кислота (V). Кислота (V) получена из 1,87 г α-аминобензилфосфиновой кислоты и 10 г уксусного ангидрида. Опыт производился так же, как и в предыдущем случае. После перекристаллизации из смеси метилового спирта и серного эфира получено 1,4 г бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 188°; выход 60%.

Найдено %: C 46,8; 46,9; H 5,8, 5,9; N 6,5; 6,4; P 13,6; 13,7
$C_9H_{12}NPO_4$. Вычислено %: C 47,2; H 5,3; N 6,1; P 13,5

Этиловый эфир α-бензоиламиноизопропилфосфиновой кислоты (VI). К смеси из 1,5 г этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты, 15 мл пиридина и 30 мл бензола было прибавлено по каплям 1,5 г хлористого бензоила. Затем смесь нагревалась 30 мин. на бане при 60—70°; на стенках колбы постепенно осаждались кристаллы хлоргидрата пиридина. После охлаждения смесь была вылита в 300 мл воды, бензольный слой отделен, а водный еще раз проэкстрагирован 30 мл бензола. Соединенный бензольный раствор был промыт 5%-ным раствором соды и сушился над сульфатом натрия. Затем бензол отгонялся, а к остатку прибавлялся петролейный эфир. Выпавшие при этом кристаллы были отделены от раствора и перекристаллизованы из абсолютного этилового спирта. Получено 1,5 г бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 106°. Выход 65%.

Найдено %: C 55,9; 55,9 H 7,2; 7,2; N 4,7; 4,8; P 10,4; 10,5
$C_{14}H_{22}NPO_4$. Вычислено %: C 56,2; H 7,4; N 4,7; P 10,3

Этиловый эфир α-бензоиламинобензилфосфиновой кислоты (VII). Из 1,5 г этилового эфира α-аминобензилфосфиновой кислоты, 15 мл пири-

дина, 30 мл бензола и 1,5 г хлористого бензоила. Дальнейшая обработка реакционной смеси проводилась так же, как в предыдущем случае. Вещество было перекристаллизовано из смеси бензола и петролейного эфира. Получено 2 г бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 107°; выход 93,5%.

Найдено %: C 62,1; 62,3; H 6,2; 6,3; N 4,2; 4,1; P 9,0; 9,1
$C_{18}H_{22}NPO_4$. Вычислено %: C 62,2; H 6,3; N 4,0; P 8,9

Этиловый эфир α-*p*-толуолсульфаминоизопропилфосфиновой кислоты (VIII) получен из 1,5 г этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты, 15 мл пиридина, 30 мл бензола и 2,5 г *n*-толуолсульфохлорида. Дальнейшая обработка реакционной смеси такая же, как и в первом опыте. После отгонки бензола получена маслянистая коричневая жидкость, закристаллизовавшаяся при стоянии в эксикаторе. Вещество было перекристаллизовано из воды; получено 0,5 г бесцветных кристаллов с т. пл. 121—123°; выход 13%.

Найдено %: C 48,0; 48,2; H 6,8; 7,0; S 8,9; 9,1; P 8,8; 8,9
$C_{14}H_{24}NPSO_5$. Вычислено %: C 48,1; H 6,9; S 9,2; P 8,9

Этиловый эфир α-*p*-толуолсульфаминобензилфосфиновой кислоты (IX) получен из 1,2 г этилового эфира α-аминобензилфосфиновой кислоты, 15 мл пиридина, 30 мл бензола и 1,5 г *n*-толуолсульфохлорида. Дальше так же, как и в предыдущем опыте. После отгонки бензола остаток закристаллизовался. Вещество было перекристаллизовано из 95%-ного спирта. получено 1,5 г бесцветных кристаллов с т. пл. 127°; выход 76%.

Найдено %: N 3,5; 3,4; P 7,8; 8,0
$C_{18}H_{24}NPSO_5$. Вычислено %: N 3,5; P 7,8

α-Бензоиламиноизопропилфосфиновая кислота (X). 3 г α-аминоизопропилфосфиновой кислоты были растворены в 30 мл 10%-ного раствора едкого натра и при перемешивании и охлаждении ледяной водой к раствору постепенно при 5—7° прибавлено 4 г бензоилхлорида. Затем перемешивание при этой же температуре продолжалось еще около часа и потом столько же времени при комнатной температуре. После этого при охлаждении ледяной водой к реакционной смеси постепенно приблавлялась концентрированная соляная кислота до кислой реакции на конго. Выпавший при этом осадок был отфильтрован, фильтрат упарен в вакууме. Осадок, полученный при подкислении соляной кислотой, был соединен с осадком, полученным при упаривании фильтрата. Вещество сушилось над хлористым кальцием. Сухой осадок экстрагировался серным эфиром для удаления бензойной кислоты, после чего экстрагировался горячим 96%-ным спиртом. При упарке спиртового раствора было получено 2 г бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 197°. Выход 38% (из не растворившегося в спирте остатка было выделено 0,5 г исходной аминоалкилфосфиновой кислоты).

Найдено %: C 49,5; 49,2; H 5,9; 5,9; N 5,8; 5,6; P 12,6; 12,6
$C_{10}H_{14}PNO_3$. Вычислено %: C 49,4; H 5,8; N 5,8; P 12,7

α-N-бензоиламинобензилфосфиновая кислота (XI) получена из 3 г α-аминобензилфосфиновой кислоты в 25 мл едкого кали (3, 6 г) и 3 г хлористого бензоила. Опыт проводился так же, как в предыдущем случае. После перекристаллизации из воды получено бесцветное кристаллическое вещество в количестве 3 г с т. пл. 105—107°. Выход 64%. Вещество кристаллизуется с одной молекулой воды.

Найдено %: C 54,4; 54,5; H 5,1; 5,1; N 4,3; 4,4; P 10,2; 10,1
$C_{14}H_{14}NPO_4 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 54,5; H 5,2; N 4,5; P 10,0

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция ацилирования аминоалкилфосфиновых кислот и их эфиров. Показано, что ацетилирование осуществляется нагреванием с уксусным ангидридом; при этом свободные аминофосфиновые кислоты требуют более жестких условий.

2. Показано, что бензоилирование эфиров аминоалкилфосфиновых кислот осуществляется нагреванием их с хлористым бензоилом в присутствии пиридина. Свободные аминоалкилфосфиновые кислоты бензоилируются в условиях Шоттен-Баумана.

3. Эфиры аминоалкилфосфиновых кислот реагируют с *p*-толуолсульфохлоридом в присутствии пиридина с образованием соответствующих тозильных производных.

4. Синтезированы и охарактеризованы соответствующие N-ацильные производные аминоалкилфосфиновых, аминоалкилтиофосфиновых кислот и их эфиров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Получено
18.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 6, 1126.
2. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 5, 868; Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР ОХН 1954, № 2, 314.
3. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Т. А. Мастрюкова, ДАН, 92, № 5, 959 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 6

Т. Я. МЕДВЕДЬ и М. И. КАБАЧНИК

МЕТИЛИРОВАНИЕ α-АМИНОАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ЭФИРОВ

Нами было показано, что аминогруппа в α-аминоалкилфосфиновых кислотах аналогично аминогруппе аминокарбоновых кислот способна к ряду превращений [1]. В частности, было найдено [2], что при реакции аминометилфосфиновой кислоты с алкилсульфатами в щелочной среде имеет место N-алкилирование. Диметилсульфат гладко реагирует с аминометилфосфиновой кислотой, образуя аналог бетаина $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2PO(OH)\overline{O}$, названный фосфонбетаином. Диэтилсульфат реагирует с аминометилфосфиновой кислотой менее гладко, образуя наряду с фосфонбетаином продукты неполного этилирования по азоту. Интересные результаты были получены нами при алкилировании аминометилфосфиновой кислоты иодистым метилом [1]. При нагревании смеси этих веществ в запаянной трубке до 200—220° в присутствии метилового спирта с хорошим выходом образуется иодистая соль фосфонбетаина

$$
\begin{array}{c}
(CH_3)_3\overset{+}{N} - CH_2PO(OH) \\
\vdots \qquad\qquad | \\
J^- \qquad\qquad O^- \\
\qquad / \\
(CH_3)_3\overset{+}{N} - CH_2PO(OH)_2
\end{array}
$$

при обработке которой влажной окисью серебра количественно выделяется фосфонбетаин. Представлялось интересным продолжить исследование алкилирования других аминоалкилфосфиновых кислот.

Найденный нами метод синтеза α-аминоалкилфосфиновых кислот [3], основанный на реакции диалкилфосфитов с аммиаком и альдегидами или кетонами, сделал весьма доступным ряд аминоалкилфосфиновых кислот. В качестве новых объектов исследования нами были выбраны α-аминоизопропилфосфиновая кислота, ее этиловый эфир и α-аминобензилфосфиновая кислота. Мы нашли, что первая из них, так же как и аминометилфосфиновая кислота, алкилируется диметилсульфатом в слабо щелочном растворе на холоду. Основным продуктом реакции при этом является соответствующий бетаин (I)

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \qquad PO(OH)\overline{O} \\
\quad \rangle C \langle \qquad\qquad \cdot H_2O \\
CH_3 \qquad \underset{+}{N}(CH_3)_3
\end{array}
$$

(I)

Это вещество представляет собой бесцветные твердые кристаллы, кристаллизующиеся из водного спирта с одной молекулой воды. Вещество плавится с разложением при 230—231°; хорошо растворяется в воде и титруется в присутствии ализарина или тимолфталеина как одноосновная кислота.

Попытка получить это же вещество действием иодистого метила на α-аминоизопропилфосфиновую кислоту в присутствии метилового спирта при нагревании в запаянных трубках оказалась безуспешной. При нагре-

вании реакционной смеси при температуре 100—130° были возвращены исходные продукты. При более высокой температуре имело место деаминирование α-аминоизопропилфосфиновой кислоты, и основным продуктом реакции, выделенным почти количественно, являлся иодистый тетраметиламмоний.

Если вместо аминоизопропилфосфиновой кислоты взять ее эфир, то реакция с иодистым метилом протекает значительно легче и не требует нагревания. Так, уже при стоянии в течение 2—3 суток при комнатной температуре смеси этилового эфира аминоизопропилфосфиновой кислоты с эквимолекулярным количеством иодистого метила в среде бензола начинают выпадать твердые кристаллы иодистоводородной соли N-метилпроизводного (II)

$$(CH_3)_2C(PO(OC_2H_5)_2)(NHCH_3 \cdot HJ)$$

(II)

Вещество чрезвычайно гигроскопично, трудно кристаллизуется из абсолютного этилового спирта, плавится с разложением при 95°. Если полученную соль обработать раствором соды с одновременной экстракцией фосфинового эфира бензолом, то после сушки сульфатом натрия можно получить свободный этиловый эфир метиламиноизопропилфосфиновой кислоты (III) в виде подвижной жидкости

$$(CH_3)_2C(PO(OC_2H_5)_2)(NHCH_3)$$

(III)

с т. кип. 77—81° (4 мм). Если для алкилирования этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты в описанных выше условиях взять не один, а два молярных эквивалента иодистого метила, то продуктами реакции является смесь веществ различной степени метилирования (моно- и диметильные производные), которую не удалось разделить.

Наиболее успешно алкилирование α-аминоизопропилфосфиновой кислоты может быть осуществлено при помощи формальдегида и муравьиной кислоты. Мы нашли, что при нагревании смеси α-аминоизопропилфосфиновой кислоты с формалином в муравьиной кислоте на кипящей водяной бане имеет место образование диметиламиноизопропилфосфиновой кислоты (IV)

$$(CH_3)_2C(PO(OH)_2)(NH_2) + 2CH_2O + 2HCOOH = (CH_3)_2C(PO(OH)_2)(N(CH_3)_2) + 2H_2O + 2CO_2$$

(IV)

Реакция заканчивается за 5—6 час.; выход составляет около 80% от теорет. Полученное соединение представляет собой твердое кристаллическое вещество, которое может быть перекристаллизовано из водного спирта; оно плавится с разложением при 256°, титруется как одноосновная кислота (с фенолфталеином).

Попытки присоединить иодистый метил к полученному выше N-диметильному производному с целью получения сполна прометилированного продукта не дали ожидаемого результата. При температурах до 130—140° были возвращены исходные продукты. При повышении температуры

реакции имело место деаминирование исходного вещества. Также не удалось присоединить иодистый метил и при длительном встряхивании при комнатной температуре смеси эфирного раствора иодистого метила с водным щелочным раствором аминоизопропилфосфиновой кислоты.

Мы провели также метилирование α-аминобензилфосфиновой кислоты формальдегидом и муравьиной кислотой. Реакция оканчивается после 2—3 час. нагревания на водяной бане. При этом образуется с выходом в 26% α-диметиламинобензилфосфиновая кислота (V) с т. пл. 230°:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \!\!> C <\!\! \begin{matrix} PO(OH)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

(V)

Таким образом, для получения монометильных производных может быть применена реакция эфиров аминоалкилфосфиновых кислот с иодистым метилом. Для получения диметильных производных можно пользоваться реакцией с формальдегидом в муравьиной кислоте. Для получения сполна метилированных аминофосфиновых кислот может служить реакция с диметилсульфатом в водно-щелочном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилбетаин-N-диметиламиноизопропилфосфиновой кислоты (I). 8,7 г α-аминоизопропилфосфиновой кислоты растворялись в 75 мл воды, и раствор подщелачивался по фенолфталеину. К раствору постепенно прибавлялось 32 г диметилсульфата. В течение всего опыта (~4—5 час.) поддерживалась щелочная среда. По завершении реакции смесь нагревалась на кипящей водяной бане один час, затем нейтрализовалась серной кислотой и выпаривалась на водяной бане. Остаток после упарки экстрагировался 95%-ным кипящим спиртом. Спиртовый экстракт выпаривался, а остаток снова извлекался спиртом. Таким образом достигалось освобождение от метилсернокислого калия. Остаток, полученный из последнего экстракта, растворялся в небольшом объеме воды, затем прибавлялась разбавленная кислота (1 : 1) и раствор кипятился на сетке 3 часа для разложения остатка метилсерной кислоты. Затем серная кислота осаждалась хлористым барием (кислая среда), а фильтрат упаривался на водяной бане. Остаток вновь экстрагировался 95%-ным спиртом и спирт выпаривался. Оставшееся после удаления спирта вещество (хлористоводородная соль метилированного продукта) растворялось в небольшом количестве воды, и к раствору прибавлялся избыток свежеосажденной окиси серебра. Раствор нагревался на водяной бане и фильтровался. В фильтрат пропускался сероводород, сернистое серебро отфильтровывалось, фильтрат упаривался на водяной бане. Остаток перекристаллизовывался из водного спирта (40 мл спирта и 15 мл воды). Выпавшие через двое суток кристаллы сушились в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 3 г (27%) вещества, плавящегося с разложением при 230—231°. Вещество кристаллизуется с одной молекулой воды.

Найдено %: C 35,9; 35,9; H 9,0; 9,1; N 7,0; 7,1; P 15,5; 15,8
$C_6H_{17}NPO_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 36,2; H 9,1; N 7,0; P 15,6

Водный раствор имеет кислую реакцию на лакмус. В присутствии ализарина или тимолфталеина вещество титруется 0,1 *N* NaOH, как одноосновная кислота

Найден эквивалент: 199,0 (с ализарином);
198,0 (с тимолфталеином)
$C_6H_{17}NPO_3 \cdot H_2O$. Вычислен эквивалент: 199,2

Метилирование α-аминоизопропилфосфиновой кислоты иодистым метилом. α-Метиламиноизопропил-фосфиновая кислота При нагревании α-аминоизопропилфосфиновой кислоты с иодистым метилом и метиловым спиртом при 170° и выше имеет место образование иодистого тетраметиламмония и фосфорной кислоты. 1 г α-аминоизопропилфосфиновой кислоты, 3 мл иодистого метила и 3 мл метилового спирта нагревались в запаянной стеклянной трубке 6 час. при 100°. От темной жидкости отогнан избыток иодистого метила и метилового спирта. В остатке получен неперегоняющийся сироп, который был растворен в небольшом количестве воды, обработан избытком свежеосажденной окиси серебра и профильтрован. Фильтрат насыщен сероводородом и, после удаления сернистого серебра водный раствор был упарен на водяной бане. В остатке густой сироп, который после сушки в вакууме над P_2O_5 и растирания с сухим эфиром превратился в порошок. Вещество перекристаллизовано из абсолютного спирта; кристаллизация проходила чрезвычайно медленно (около трех суток при температуре 20°). Получено 0,3 г очень гигроскопичного бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 140°.

Найдено %: N 9,2; 9,1; P 20,2; 20,3
$C_4H_{12}NPO_3$. Вычислено %: N 9,2; P 20,3

Иодгидрат этилового метиламиноизопропилфосфиновой кислоты (II). К 1,95 г этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты в 10 мл сухого серного эфира было прибавлено 1,42 г иодистого метила и смесь оставлена стоять в закрытой колбе в темноте при комнатной температуре. Постепенно на стенках колбы начали появляться кристаллы. Через 6 дней твердое вещество было отделено от раствора и перекристаллизовано из смеси абсолютного спирта и эфира. Получено 0,6 г бесцветных кристаллов с т. пл. 95°. Вещество весьма гигроскопично, хорошо растворяется в воде, метиловом и этиловом спиртах, не растворяется в эфире.

Найдено %: C 28,1 28,2; H 6,3; 6,4; N 4,9; 4,7; P 10,0; 9,8
$C_8H_{21}PNJO_3$. Вычислено %: C 28,5; H 6,2; N 4,2; P 9,2

Этиловый эфир метиламиноизопропилфосфиновой кислоты (III). К 7,8 г этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты в 30 мл серного эфира было прибавлено 5,7 г иодистого метила и смесь оставлена на 5 дней. Кристаллы отделены от жидкости и затем обрабатывались 5%-ным водным раствором NaOH и серным эфиром. Эфирный слой был отделен от водного, который еще раз экстрагировался новой порцией эфира. Эфирные растворы были соединены и сушились сульфатом натрия. Остаток после отгонки эфира разгонялся в вакууме. Выделена фракция с т. кип. 77—81° (4 мм) в количестве 2,9 г (35%); слегка желтоватая прозрачная подвижная жидкость, n_D^{20} 1,4370; d_4^{20} 1,0193. Найдено: *MR* 53,6. Вычислено: *MR* 53,7

Найдено %: N 6,3; 6,3; P 15,0; 15,0
$C_8H_{20}NPO_3$. Вычислено %: N 6,7; P 14,8

α-Диметиламиноизопропилфосфиновая кислота (IV). 3,9 г α-аминоизопропилфосфиновой кислоты, 4,4 г 40%-ного раствора формалина и 3,4 г 77%-ной муравьиной кислоты нагревались в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане. Наступило сильное выделение углекислоты, постепенно замедлявшееся и через 8 час. полностью прекратившееся. Тогда смесь нагревалась в течение 40 мин. до 125°. Затем реакционная смесь была выпарена, а твердый остаток перекристаллизован из смеси 70% спирта и воды. Получено бесцветное кристаллическое вещество (3,3 г, 79,6%), хорошо растворяющееся в воде, не растворимое в эфире, бензоле и других органических растворителях. Водные растворы вещества имеют кислую реакцию на лакмус, титруются в при-

сутствии фенолфталеина, как одноосновная кислота. Температура плавления (с разложением) 220—223°.

Найдено %: C 36,0; 36,1; H 8,4; 8,2; N 8,5; 8,4; P 18,7; 18,6
$C_5H_{14}NPO_3$. Вычислено %: C 35,9; H 8,4; N 8,4; P 18,6

При титровании водного раствора вещества 0,1*N* *N*aOH в присутствии фенолфталеина найден эквивалент 168,9 и 166,6; вычислен эквивалент 167.

Диметиламинобензилфосфиновая кислота (V). 2,5 г α-аминобензилфосфиновой кислоты, 2 г 40%-ного формалина и 1,6 г 77%-ной муравьиной кислоты нагревались в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане. Выделение углекислоты прекратилось через 2,5 часа. Затем от реакционной смеси была отогнана в вакууме жидкая часть, а остаток — твердое гигроскопическое вещество — после сушки в эксикаторе был растворен в 3 мл абсолютного спирта, и к раствору добавлен спиртовый раствор анилина (2 мл спирта и 4 мл анилина). Выпавшие на следующий день кристаллы анилиновой соли были отфильтрованы и дважды перекристаллизованы из 95%-ного этилового спирта. Соль при этом освобождалась от анилина. Получено бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся с разложением при 230°. Выход 0,8 г (26%).

Найдено %: N 6,6; 6,5; P 14,3; 14,4
$C_9H_{14}PNO_3$. Вычислено %: N 6,5; P 14,4

Водный раствор вещества был оттитрован 0,1*N* NaOH в присутствии фенолфталеина. Найден эквивалент 225, вычислен эквивалент 215.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось алкилирование α-аминоалкилфосфиновых кислот и их эфиров.

2. Показано, что для получения монометильных производных может быть применена реакция эфиров аминоалкилфосфиновых кислот с иодистым метилом; для получения диметильных производных можно пользоваться гладко протекающей реакцией с формальдегидом в муравьиной кислоте; для получения сполна металированных аминометилфосфиновых кислот может служить реакция с диметилсульфатом в водно-щелочном растворе.

3. Получены и охарактеризованы: метилбетаин-α-диметиламиноизопропилфосфиновой кислоты, иодгидрат этилового эфира α-метиламиноизопропилфосфиновой кислоты, α-диметиламиноизопропилфосфиновая кислота, α-диметиламинобензилфосфиновая кислота.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 6, 1126.
2. Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 620.
3. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 5, 868; Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 314.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

Н. И. ШУЙКИН и Е. А. ТИМОФЕЕВА

РЕФОРМИРОВАНИЕ ТУЙМАЗИНСКОГО БЕНЗИНА В КОНТАКТЕ С ТРОШКОВСКИМ КАОЛИНОМ

Контактно-каталитические свойства трошковского каолина изучались нами в условиях облагораживания средней фракции (170—300°) первичного дегтя будаговских сапропелитов [1], обессеривания некоторых бензинов [2] и превращений индивидуальных углеводородов различных классов [3—5]. В этих работах показано, что трошковский каолин обладает целым рядом ценных каталитических свойств: способностью проводить крекинг, изомеризацию, алкилирование и дегидроциклизацию углеводородов, диспропорционирование водорода, а также обессеривающим действием.

В настоящей работе мы поставили задачу выяснить возможность существенного повышения октанового числа туймазинского бензина путем контактирования его с трошковской активированной глиной при атмосферном давлении. В результате реформирования цельного бензина в контакте с глиной, а также того же бензина после предварительного выделения из него детонирующих центров (н.алканов) нам удалось найти условия значительного повышения октановых показателей этого бензина до 72,0 и 76,8 с 1,5 мл этиловой жидкости (ТЭС)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты реформирования бензина проводились в обычной аппаратуре проточного типа при 500° и объемной скорости 0,3 час$^{-1}$. Содержание сульфирующихся определялось обработкой исходного бензина и катализатов 2%-ным олеумом, иодное число — по Маргошесу [6], сера — ламповым методом [6], октановое число — по моторному методу. Состав каолина указан в одной из наших предыдущих работ [1]. Активирование глины проводилось серной кислотой.

Свойства исходного туймазинского бензина представлены в табл. 2.

Контактирование туймазинского бензина с трошковской активированной глиной

От исходного бензина на ректификационной колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок была отделена головная фракция выкипающая до 66° (18% весов.). Бензин без головной фракции подвергался реформированию в контакте с активированной трошковской глиной (объем катализатора 100 мл, вес 73,0 г, длина слоя 360 мм, диаметр каталитической трубки 18 мм) при 500° с объемной скоростью 0,3 час$^{-1}$. Всего над катализатором (без его регенерации) было пропущено 1200 мл (887 г) бензина. После регенерации катализатора над ним же было пропущено 300 мл (196 г) головной фракции бензина при 400° с той же объемной скоростью. Из 100 мл бензина выделяется 3,27 л газа, содержащего 22,9% непредельных углеводородов, 12,3% водорода и 64,8% алканов. В табл. 1 показаны свойства исходных головной фракций и бензина без головной фракции, а также их катализатов.

Катализаты обеих частей бензина были смешаны в соответствующих пропорциях. Свойства полученного таким образом бензина показаны в табл. 2.

Таблица 1

Свойства погонов исходного бензина и их катализатов

Бензин	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание серы в %	Сульфирующиеся углевод. объемн. %
Исходный бензин без головной фракции	1,4193	0,7491	0,141	12,0
Катализат	1,4230	0,7519	0,009	22,5
Головная фракция	1,3710	0,6537	0,121	—
Катализат	1,3720	0,6446	0,011	—

Таким образом, в результате контактирования туймазинского бензина с активированной трошковской глиной происходит снижение содержания серы в 18,5 раз и облегчение фракционного состава. Октановое число бензина с 1,5 мл ТЭС повысилось на 19,5 пунктов по сравнению с исходным. Изменился групповой состав бензина: количество ароматических углеводородов увеличилось на 11%, в два раза снизилось содержание шестичленных цикланов, несколько увеличилось содержание пятичленных цикланов и снизилось содержание алканов.

Реформирование туймазинского бензина в контакте с трошковским активированным каолином после предварительного выделения детонирующих центров

На колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок из цельного бензина были выделены шестиградусные фракции, содержащие н.алканы. Из 6544,6 г бензина получено:

1) Фракций, содержащих н. алканы . . . . 1486,2 г
   из них:
   Гексановой фракции 66,0—72,0° . . . . 268,4 »
   Гептановой » 95,0—101,0° . . . . 402,9 »
   Октановой » 122,5—128,5° . . . . 341,3 »
   Нонановой » 148,0—154,0° . . . . 300,0 »
   Декановой » 171,0—178,0° . . . . 173,6 »
2) Бензина без детонирующих центров . . . . . . 4956,4 »
   в том числе головной фракции . . . . 699,1 »
3) Потери составляли . . . . 102,0 »

Из фракций, содержащих н. алканы, путем адсорбции силикагелем были отделены ароматические углеводороды и сернистые соединения. Затем эти фракции были разогнаны на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок. Свойства полученных таким образом концентратов н. алканов представлены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что свойства концентратов н. алканов, выделенных из бензина, довольно близки к свойствам соответствующих чистых углеводородов.

Бензин без части н. алканов и головной фракции подвергался реформированию в контакте с активированной трошковской глиной при 500° с объемной скоростью 0,3 час$^{-1}$. Над 100 мл катализатора было пропущено 944 мл (698,6 г) бензина, при этом катализатор регенерации не подвергался. Головная фракция контактировалась отдельно с той же скоростью при 400°. При смешении катализатов был получен бензин со свойствами, представленными в табл. 2.

Таким образом, в результате облагораживания бензина этим методом октановое число его повысилось на 18,7 пунктов без ТЭС и на 24,3 пункта с 1,5 мл ТЭС. Количество ароматических углеводородов увеличилось на 13

Таблица 2

Выход на исходный бензин в %	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание серы в %	Иодное число	Сульфирующиеся углеводороды в объемн. %	Октановое число без ТЭС	Октановое число с 1,5 мл ТЭС	Фракционный состав в °C					Остаток и потери в мл	Групповой состав (в вес. %)			
								Начало кипения	10 мл	30 мл	50 мл	98 мл		Ароматические углеводороды	Пятичленные циклайы	Шестичленные циклаины	Алканы
Исходный бензин																	
—	1,4193	0,7390	0,185	2,2	10,0	37,3	52,5	60	84	107	130	200	2	12,0	13,9	12,7	61,4
Бензин, полученный в результате облагораживания в присутствии активированной трошковской глины																	
87,2	1,4180	0,7430	0,010	0,0	—	—	72,0	58	90	110	127	194	2	23,0	15,3	6,6	55,1
Бензин, полученный реформированием его в контакте с трошковской активированной глиной после предварительного удаления из него детонирующих центров																	
84,1*	1,4200	0,7391	0,027	1,2	23,0	56,0	76,8	38	70	92	124	195	2	—	—	—	—

* Из них 76,6% бензина и 7,5 н. алканов,

Таблица 3

Свойства концентратов н.алканов, выделенных из туймазинского бензина

н. Алканы	Т. кип. в °С (испр.)	Свойства выделенных концентратов		Выход при расчете на исходный бензин в объемн. %	Свойства по литературным данным [7]		
		n_D^{20}	d_4^{20}		n_D^{20}	d_4^{20}	т. кип. в °С (испр.)
Гексан	68,2—69,2	1,3765	0,6609	2,0	1,37506	0,65942	68,8
Гептан	98,0—99,0	1,3890	0,6849	2,8	1,38774	0,68375	98,4
Октан	125,0—126,0	1,4025	0,7103	1,7	1,39764	0,70283	125,6
Нонан	150,3—151,3	1,4091	0,7197	0,6	1,40562	0,71790	150,7
Декан	173,6—174,6	1,4162	0,7312	0,4	1,41205	0,72985	174,0

обемн. %, содержание серы снизилось почти в 7 раз, увеличилось содержание легкокипящих фракций. Несомненно, в случае надобности, н.алканы из туймазинского бензина можно получить с большей степенью чистоты.

Влияние термического воздействия на свойства туймазинского бензина

С целью выяснения только термического действия на свойства бензина, через каталитическую трубку, наполненную стеклянной ватой, было пропущено 500 мл цельного туймазинского бензина при 500° с той же скоростью, что и при каталитическом реформировании. Полученный с выходом 89,0% бензин имел n_D^{20} 1,4144 и d_4^{20} 0,7403, содержал 0,097% серы и 13,5% сульфирующихся, имел иодное число 8,2, октановое число с 1,5 мл ТЭС 62,0. Таким образом, одно термическое воздействие на туймазинский бензин дает меньший облагораживающий эффект, чем контактирование с трошковским каолином в тех же условиях.

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия контактно-каталитического облагораживания туймазинского бензина в присутствии трошковского активированного каолина.

2. В результате непосредственного контактирования туймазинского бензина с трошковским каолином при 500° его октановое число повышается с 37,3 без ТЭС (52,5 с 1,5 мл ТЭС) до 72,0 с 1,5 мл ТЭС.

3. Предварительное удаление из бензина части н. алканов позволяет, реформированием его в аналогичных условиях, получить бензин с октановым числом 56,0 без ТЭС и 76,8 с 1,5 мл ТЭС.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, и Е. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 6, 728.
2. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин и В. М. Клейменова, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 3, 789.
3. Н. И. Шуйкин, и Е. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 4, 678.
4. Е. А. Тимофеева и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1954. №6, 1075.
5. Н. И. Шуйкин, и Е. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, №2, 314.
6. Методы испытания нефтепродуктов. Гостоптехиздат, М.— Л., 1949.
7. Gustav Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, t. I. Reinhold Publishing Corporation, N. Y. 1939, стр. 36, 40, 49, 60, 67.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

А. П. МЕЩЕРЯКОВ, и Л. В. ПЕТРОВА

О ПРЕВРАЩЕНИЯХ 2,3,3-ТРИМЕТИЛПЕНТАНОЛА-4

С целью получения 2,3,3-триметилпентана из 2,3,3-триметилпента-
ла-4 нами были изучены его превращения в условиях гидрогенизацион-
го катализа, а также в условиях гидролиза его ацетата. При гидроге-
зационном катализе, под давлением 100—120 атм. и температуре 280—
0° указанный спирт дегидратируется и затем изомеризуется, давая
авным образом 2,3,4-триметилпентан наряду с небольшим количеством
,3-триметилпентана:

$$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)_2-C(=O)-CH_3 \xrightarrow[Ni]{H_2,\ 200^\circ} CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[Ni]{H_2,\ 280-290^\circ}$$

$$\rightarrow CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3 + CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3.$$

В условиях гидрогенизации над осажденным на силикагеле никелевом
тализаторе под давлением 100—120 атм. и температуре 280—290° идет
метилирование:

$$CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[\text{осажд. Ni}]{H_2,\ 280-290^\circ} CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3 + 2CH_4.$$

Наши опыты дегидратации 2,3,3-триметилпентанола-4 уксусным ангид-
дом в присутствии безводного уксуснокислого натрия по Хикинботтому
Портер [1] показали, что дегидратация этого вторичного спирта не
эт, несмотря на длительное кипячение (48 час).

Согласно работам [2—6] при пиролизе ацетата 2,3,3-триметилпента-
ла-4 должен был бы образоваться только один 2,3,3-триметилпентен-4,
нако оказалось, что при пиролизе ацетата данного спирта, имеющего
сьма разветвленное строение, также идет изомеризация и образуется
есь двух изомеров: 2,3,4-триметилпентена-4, наряду с 2,3,3-триметил-
нтеном-4, и только методом элементоорганического синтеза удается по-
чить 2,3,3-триметилпентан в чистом виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,3,3-Триметилпентанол-4 получался гидрированием 2,3,3-триметилпентен-1-он-4, который синтезировался из тетраметилэтилена и уксусного агидрида в присутствии хлористого цинка

$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3+\begin{matrix}CH_3-CO\\CH_3-CH\end{matrix}\!\!>O\xrightarrow{ZnCl_2}CH_2=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3.$$

Тетраметилэтилен получался дегидратацией пинаколинового спирта при температуре 200—220° над катализатором (20% хлористого цинка, нанесенного на пемзу), при объемной скорости 0,2 час$^{-1}$. Сырой олефин отделялся от воды, сушился над $CaCl_2$ и разгонялся на колонке с 18 теоретическими тарелками. Выход 60% от теорет. Константы тетраметилэтилена: т. кип. 70—73°; d_4^{20} 0,7007; n_D^{20} 1,4050; найдено *MR* 29,44; вычислено *MR* 29,36.

Синтез кетона осуществлялся по Кондакову [7] в условиях, описанных в работе Мещерякова и Петровой. В круглодонную колбу, емкостью 250 мл с двумя боковыми отверстиями, загружались одновременно 35 г тетраметилэтилена и 42,5 г уксусного ангидрида. Реакция проводилась при 20—30° в течение 8 час. при непрерывном перемешивании. Продукт реакции разлагался холодной водой при охлаждении реакционной колбы льдом; верхний слой отделялся, промывался водой, насыщенным раствором соды, водой, сушился над $CaCl_2$ и разгонялся из колбы Фаворского. Продукт обладал сильным камфорным запахом. Взято для разгонки 49 мл продукта. Выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 63—140°;	9 мл
Фр. II, т. кип. 142—153°;	30 мл
Фр. III, т. кип. 153—165°;	4 мл
Остаток	5 мл
Всего	48 мл

25 г кетона $C_8H_{14}O$ были выделены разгонкой на колонке с 18 теоретических тарелок, т. кип. 145—150°. Константы кетона: d_4^{20} 0,8541; n_D^{20} 1,4321; найдено *MR* 38,26; вычислено *MR* 38,64.

Семикарбазон $C_9H_{17}N_3O$ имеет т. пл. 150—152°, что совпадает с данными Колонж и Мостафа [8]. Выход кетона может быть повышен до 69,3%, если синтез вести при 0°.

С целью получения 2,3,3-триметилпентана полученный нами 2,3,3-триметилпентен-1-он-4 гидрировался в автоклаве под давлением 100—120 атм. при температуре 200° над смешанным катализатором (15 г Al_2O_3 и 30 г Ni-катализатора А. А. Бага). Для гидрирования было взято 50 г кетона и 15% Ni-катализатора + 15% Al_2O_3, получено 45 мл продукта гидрирования, при разгонке которого выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 50—150°;	Следы
Фр. II, т. кип. 150—164°;	2 мл
Фр. III, т. кип. 164—166,5°;	40 мл
Остаток	2 мл
Всего	44 мл

Основной продукт гидрирования с т. кип. 164—166,5° являлся 2,3,3-триметилпентанолом-4 и имел следующие свойства: d_4^{20} 0,8557; n_D^{20} 1,4331;

йдено MR 39,38; вычислено MR 39,56. Число гидроксильных групп о Чугаеву-Церевитинову.

Найдено %: OH 12,0
$C_9H_{18}O$. Вычислено %: OH 13,1

ледовательно, при 200° гидрирование непредельного кетона идет только о спирта.

С целью получения 2,3,3-триметилпентана 2,3,3-триметилпентанол-4 ыл подвергнут гидрированию над тем же катализатором, но при темпера-туре 280—290°. Продукт гидрирования извлекался из автоклава этиловым пиртом, последний многократно отмывался водой; олефин отделялся, су-ился над $CaCl_2$ разгонялся над Na на колонке 18 теоретических тарелок; зято для разгонки 20 мл:

Фр. I,	т. кип. до 112°	3,5 мл
Фр. II,	т. кип. 112—113,8°	2,0 мл
Фр. III,	т. кип. 113,8—114,8°;	12,0 мл
Фр. IV,	т. кип. 115—129,0°;	2,3 мл
Всего		19,8 мл

ри повторной разгонке фракции с т. кип. 113,8—114,8° и фракции т. кип. 112—113,8° над Na выделены фракции:

Фр. I,	т. кип. до 113,6°;	2,2 мл
Фр. II,	т. кип. 113,8—114,8°;	10,0 мл
Фр. III,	т. кип. 115—120°;	0,8 мл
Всего		13,0 мл

глеводород имел: т. кип. 113,8—114,8°; d_4^{20} 0,7218; n_D^{20} 1,4060; найдено R 38,86; вычислено MR 39,14.

Анализом спектра комбинационного рассеяния света было установлено роение полученного углеводорода. Оказалось, что в процессе гидриро-ния идет изомеризация и вместо ожидаемого 2,3,3-триметилпентана преобладающем количестве образуется 2,3,4-триметилпентан наряду 2,3,3-триметилпентаном.

При гидрировании 2,3,3-триметилпентанола-4 под давлением 100—0 атм. и температуре 280—290° над осажденным на силикагеле никеле-м катализаторе получен катализат, содержащий в основном фракцию т. кип. 56—58°; n_D^{20} 1,3950; d_4^{20} 0,6750; найдено MR 29,07; вычислено MR ,90.

Методом комбинационного рассеяния света установлено, что фракция т. кип. 56—58° практически содержит только один 2,3-диметилбутан. едовательно, в данных избранных нами условиях присходит демети-рование продукта гидрирования — 2,3,3-триметилпентана до 2,3-ди-етилбутана.

С целью получения 2,3,3-триметилпентана гидрированием 2,3,3-три-етилпентен-4 нами были проведены опыты по получению 2,3,3-триметил-нтен-4 термической деструкцией ацетата 2,3,3-триметилпентанола-4 Хикинботтому. Для этого ацетат получался по методу Спассова [9].

$$2C_8H_{17}OH + 2CH_3COCl + MgCl_2 + H_2 + 2C_{10}H_{20}O_2.$$

В 0,5-л круглодонную колбу загружалось 6 г магния, 25 г 2,3,3-три-етилпентанол-4 (который предварительно сушился поташом и дважды ерегонялся над Na), 50 г абсолютного эфира. Через капельную воронку и взбалтывании добавлялось 27,3 г хлористого ацетила, растворен-го в 50 мл абсолютного эфира. После прибавления всего хлористого аце-ла реакционная смесь оставлялась на 1 час в бане с холодной водой, за-

тем нагревалась при температуре 40—50° в течение 2 час. Твердый продукт реакции охлаждался ледяной водой и разлагался охлажденным раствором поташа (20 г K_2CO_3 в 250 мл воды). Смесь экстрагировалась три раза эфиром, порциями по 35 мл; эфирные вытяжки сушились над $CaCl_2$. Эфир отгонялся на колонке 18 теоретических тарелок, после чего ацетат сушился над Na_2SO_4. Выход ацетата 58,6% от теорет.

Ацетат $C_{10}H_{20}O_2$ дважды разгонялся в вакууме. Выделены фракции при 12—13 мм.

Фр. I, т. кип. 56—63°; 4,5 г
Фр. II, т. кип. 65—67°; 20,0 г (ацетат);
d_4^{20} 0,8821; n_D^{20} 1,4259; найдено *MR* 49,95; вычислено *MR* 50,03

Пиролиз ацетата 2,3,3-триметилпентанола-4 проводился в кварцевой трубке $d = 20$ мм, заполненной стеклянной ватой (50 г). Трубка помещалась в электропечь и пиролиз проводился при температуре 430—450° со скоростью подачи ацетата 25 мл в час; пиролизат собирался в приемнике, охлаждаемом ледяной водой. Пиролизат отмывался от CH_3COOH водой, 10—15%-ным раствором соды и сушился над $CaCl_2$.

Пироли ацетата 2,3,3-триметилпентанол-4 не идет при температуре 250—350°; при температуре 410—420° идет в незначительной степени и полностью ацетат распадается на олефин и уксусную кислоту только при температуре 430—450°.

Для разгонки взято 7,5 г. После трехкратных разгонок выделены фракции:

Фр. I, т. кип.	95—103°;	0,2 г
Фр. II, т. кип.	103—106°;	4,2 г (олефин)
Фр. III. т. кип.	110—120°;	1,5 г
Фр IV, т. кип.	120—160°;	1,2 г
Всего		7,1 г

Основная фракция идентифицирована: т. кип. 103,0—106,0°; d_4^{20} 0,7310; n_D^{20} 1,4158; найдено *MR* 38,38; вычислено *MR* 38,67. Температура кипения 2,3,3-триметилпентен-4 105° [10] и 2,3,4-триметилпентен-4 т. кип. 106,7—107,7° [11].

Для доказательства строения полученного олефина последний был окислен 2%-ным водным KMn_4O. В продуктах окисления было доказано наличие кислоты $C_7H_{14}O_2$. По 0,1*N* NaOH

Найдено *K* 305;
Вычислено *K* 308,

где *K* — кислотный эквивалент. Получен амид кислоты $C_{17}H_{13}ONH_2$, имеет т. пл. 130—132°. Литературные данные амида $C_{17}H_{13}ONH_2$: т. пл. 133—134°.

В продуктах окисления был выделен кетон $C_7H_{14}O$ с т. кип. 128—130°; d_4^{20} 0,8054; n_D^{20} 1,4005; найдено *MR* 34,22; вычислено, *MR* 34,53. Кетон дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 93°.

Найдено %: N 19,02
$C_{13}H_{18}N_4O_4$. Вычислено %: N 19,07

Согласно Хикинботтому, при гидролизе ацетата должен был бы образоваться только один 2,3,3-триметилпентен-4

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH=CH_2,$$

который при окислении даст α,α,β-триметилмасляную и муравьиную кислоты. Однако при окислении 2%-ным водным $KMnO_4$ была получена не

только α,α,β-триметилмасляная кислота, но и кетон с т. кип. 128—130°. Образование кетона состава $C_7H_{14}O$ указывало, что в процессе пиролиза ацетата 2,3,3-триметилпентанола-4 идет изомеризация образующегося 2,3,3-триметилпентен-4 и получается 2,3,4-триметилпентен-4. При окислении последнего 2%-ным водным раствором $KMnO_4$ получается муравьиная кислота и 2,3-диметилпентанон-3.

$$\underset{\begin{array}{c}\\ \end{array}}{CH_3}-\underset{\begin{array}{c}|\\ CH_3\end{array}}{CH}-\underset{\begin{array}{c}|\\ CH_3\end{array}}{CH}-\underset{\begin{array}{c}|\\ CH_3\end{array}}{C}=CH_2\xrightarrow{O.}HCOOH+CH_3-\underset{\begin{array}{c}|\\ CH_3\end{array}}{CH}-\underset{\begin{array}{c}|\\ CH_3\end{array}}{CH}-COCH_3.$$

Для установления строения полученного кетона был синтезирован 2,3-диметилпентен-2-он-4 из триметилэтилена и уксусного ангидрида по методу Кондакова [12], который затем гидрировался при комнатной температуре на катализаторе 5% Pt на угле. Температура кипения 2,5-диметилпентан-он-4: 133—135°; d_4^{20} 0,8273; n_D^{20} 1,4087; найдено *MR* 34,10; вычислено *MR* 34,53.

Получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 94—95°. Проба смешения 2,4-динитрофенилгидразона кетона $C_7H_{14}O$, полученного нами при окислении олефина C_8H_{16} и 2,4-динитрофенилгидразона кетона, полученного встречным синтезом, плавилась при температуре 93—94°, т. е. депрессии не дала.

Для сравнения углеводородов, полученных в процессах превращения 2,3,3-триметилпентанола-4 в условиях гидрогенизационного катализа, а также в условиях пиролиза его ацетата, был получен 2,3,3-триметилпентан методом элементоорганического синтеза из 2-хлор-2,3-диметилбутана и этилмагнийбромида, по Гриньяру. 2-Хлор-2,3-диметилбутан был получен обработкой при комнатной температуре смеси тетраметилэтилена и α-метил-α-изопропилэтилена двумя объемами HCl (уд. вес 1,19) в течение 2 час. при перемешивании на качалке. Хлоралкан имел т. кип. 108—110°; n_D^{20} 1,4168; d_4^{20} 0,8781; найдено *MR* 34,33; вычислено *MR* 34,77.

В синтез было взято: 2-хлор-2,3-диметилбутана 180 г; Mg (стружки) 36 г; хлористого этила 96 г; абсолютного эфира 800 мл.

После разложения продукта реакции и обработки обычными методами, двукратной разгонкой был выделен 2,3,3-триметилпентен с т. кип. 114—114,5° и выходом 28% от теорет. Следы непредельных углеводородов были удалены из фракции с т. кип. 114—114,5° хроматографически адсорбционным методом Цвета [14], применяемым для разделения углеводородов Казанским и Михайловой, после чего углеводород снова перегнан над Na. Выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 102—114°;	1 мл
Фр. II, т. кип. 114—114,5°;	53 мл
Остаток	5 мл
Всего	59 мл

Константы углеводорода: d_4^{20} 0,7275; n_D^{20} 1,4073; найдено *MR* 38,46; вычислено *MR* 39,14.

Анализом комбинационного рассеяния света установлено, что данный углеводород является только 2,3,3-триметилпентаном.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в условиях каталитической гидрогенизации при 280—290° и давлении 100—120 атм из 2,3,3-триметилпентанола-4 образуется смесь 2,3,3- и 2,3,4-триметилпентанов с преобладанием последнего. Образование смеси изомеров объясняется изомеризацией первоначально возникающего продукта превращения 2,3,3-триметилпентена-4.

2. Показано, что при пиролизе ацетата 2,3,3-триметилпентанол при температуре 430—450° также идет изомеризация и образуется, на с 2,3,3-триметилпентеном-4, значительное количество 2,3,4-триметил тена [4]; таким образом, и этот способ получения углеводородов не м быть рекомендован как общий метод для получения высших изоолефи

3. Для сравнения изооктанов, полученных гидрированием 2,3,3- метилпентанола-4 и пиролизом его ацетата, был синтезирован 2 триметилпентан, методом элементоорганического синтеза.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. W. I. Hickinbottom, G. Porter, J. Inst. Petr., 35, 621 (1949).
2. P. Cramer, M. Mulligan, J. Am. Chem. Soc., 58, 373 (1939).
3. F. Whitmore, H. Rotrock, J. Am. Chem. Soc., 55, 1106 (1933).
4. A. Pelt, Y. Wibaut, Rec. trav. chim., 57 1055 (1938).
5. A. Pelt, Y. Wibaut, Rec. trav. chim., 55 1941 (1941).
6. Р. Я. Левина, А. А. Файезильберг, Т. И. Танцырев Е. Г. Трещова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 3, 321.
7. И. Л. Кондаков, ЖРХО 26, 232 (1894).
8. I. Colonge a. K. Mostafavi, Bull. de la Soc. ch. de France, 6, 353 (1
9. А. Спассов, Синтезы орг. препаратов сб. 3, 124 (1952).
10. Selected values of properties of hydrocarbons, Washington (1947).
11. G. Egloff, Physical Constants hydrocarbons V. II, 1939 (1940).
12. И. Л. Кондаков, ЖРХО, 26, 229 (1894).
13. A. Haller, E. Bauer, Cr. 149, 6 (1909).
14. М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, Изд. АН СССР, 1
15. А. П. Мещеряков, Е. П. Каплан, Изв. АН. СССР, ОХН 1938, 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

М. М. КОТОН и В. Ф. МАРТЫНОВА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИММЕТРИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ С ФЕНОЛАМИ

Впервые Димротом [1] было установлено, что галогениды ртути и уксуснокислая ртуть обладают способностью меркурировать ароматические углеводороды и их производные с образованием моно-, ди- и тримеркурированных производных. Особенно легко происходило меркурирование фенолов и аминов.

Котон с сотрудниками [2] было показано, что диалкильные и диарильные соединения ртути очень легко меркурируют фенолы с образованием новых ртутноорганических соединений:

$$R_2Hg + R'C_6H_4OH \rightarrow RH + RHgC_6H_3(OH)R'.$$

В данной работе продолжено изучение этой реакции на примере замещенных производных дифенилртути общей формулы $(RC_6H_4)_2Hg$ с целью исследования влияния природы заместителя R в бензольном кольце ртутноорганического соединения на скорость и характер реакции с различными фенолами. С этой целью были взяты следующие соединения:

1. Дипарааминофенилртуть $(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$
2. Диортооксифенилртуть $(o\text{-}HOC_6H_4)_2Hg$
3. Дипараметоксифенилртуть $(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2Hg$
4. Диметанитрофенилртуть $(m\text{-}O_2NC_6H_4)_2Hg$
5. Диортонитрофенилртуть $(o\text{-}O_2NC_6H_4)_2Hg$
6. Дипаракарбоксифенилртуть $(p\text{-}HOOCC_6H_4)_2Hg$

В качестве фенолов были взяты: пирогаллол, гидрохинон, резорцин, фенол, паракрезол, парааминофенол, паранитрофенол, ортонитрофенол, метанитрофенол, 2,4-динитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол, парахлорфенол, 2,4-дихлорфенол и 2,4,6-трихлорфенол.

Реакция меркурирования симметричными соединениями ртути $(RC_6H_4)_2Hg$ проходит при нагревании. Исходя из радикального механизма этой реакции, можно было ожидать, что легкость протекания реакции меркурирования будет зависеть от термической устойчивости симметричных соединений ртути. Чем менее устойчивым является данное ртутноорганическое соединение, тем легче будет протекать реакция с фенолами.

Изучение термической устойчивости симметричных ртутноорганических соединений проводилось при 130—150°. Опыты показали, что термическая устойчивость соединений $(RC_6H_4)_2Hg$ резко различна. Ртутноорганические соединения, содержащие в качестве заместителя в бензольном кольце R = COOH и NO_2, т. е. заместители второго рода, термически устойчивы. Ртутноорганические соединения, у которых R = NH_2, OH, OCH_3, т. е. заместители первого рода, распадались уже при 130° с выделением металлической ртути, причем количество выделяемой ртути зависело от природы заместителя, входящего в состав бензольного кольца.

По скорости распада при 130° за 3 часа эти соединения могут бы расположены в следующий ряд:

$$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg > (o\text{-}HOC_6H_4)_2Hg > (p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2Hg.$$

Однако при изучении термического распада нам не удалось выя нить различие в устойчивости $(RC_6H_4)_2Hg$-соединений с заместителями вт рого рода (т. е. где $R = NO_2$, COOH) в силу их очень высокой термическо устойчивости, что показано в табл. 1.

Таблица 1

Формула соединения	t°C	Время в час	Колич. выдел. мет. Hg в %	Анализ остатка на ртуть	
				найдено в %	вычислено в %
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	130	3	23,85	52,09	51,94
$(o\text{-}HOC_6H_4)_2Hg$	130	3	20,69	51,77	51,53
$(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2Hg$	130	3	5,05	47,90	48,30
$(m\text{-}NO_2C_6H_4)_2Hg$	150	3	Нет	45,20	45,04
$(o\text{-}NO_2C_6H_4)_2Ng$	150	3	Нет	44,97	45,04
$(p\text{-}HOOCC_6H_4)_2Hg$	160	3	Нет	44,98	44,82

Ранее одним из авторов [3] было показано, что многоатомные фенол (пирогаллол и др.) ускоряют термический распад симметричных соеди нений ртути, поэтому нами был изучен распад $(RC_6H_4)_2Hg$ в присутстви пирогаллола при 130 и 150°. В этих условиях симметричные соединени ртути с заместителями второго рода распадались, выделяя металличе скую ртуть (табл. 2).

По скорости распада эти соединения образуют ряд:

$$(m\text{-}NO_2C_6H_4)_2Hg > (o\text{-}NO_2C_6H_4)_2Hg > (p\text{-}HOOCC_6H_4)_2Hg.$$

Таблица 2

Формула соединения	t°C	Время в час.	Колич. выдел. метал. Hg в %
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	130	3	86,85
$(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2Hg$	130	3	76,43
$(m\text{-}NO_2C_6H_4)_2Hg$	150	3	58,70
$(o\text{-}NO_2C_6H_4)_2Hg$	150	3	30,70
$(p\text{-}HOOCC_6H_4\ Hg)$	150	3	19,28

Для нахождения закономе ностей по прочности связи ради калов с атомами ртути всех вз тых для изучения симметричны ртутноорганических соединени был исследован распад их в при сутствии многоатомных фенолов причем у тех соединений, которы содержали заместители первог рода, последовательность в легко сти распада оказалась той же са мой, что и при термическом рас паде (табл. 3).

Таким образом, все исследованные нами соединения общей формул $(RC_6H_4)_2Hg$ по термической устойчивости образуют общий ряд:

$$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg < (o\text{-}HOC_6H_4)_2Hg < (p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2Hg <$$

$$< (m\text{-}NO_2C_6H_4)_2Hg < (o\text{-}NO_2C_6H_4)_2Hg < (p\text{-}HOOCC_6H_4)_2Hg.$$

Далее было выяснено, что взятые нами для исследования ртутноорга нические соединения в присутствии фенолов: пирогаллола, *p*-аминофенол и гидрохинона разлагаются с выделением металлической ртути, без обра зования меркурированных соединений, что можно было объяснить двум

причинами: 1) резко выраженной восстановительной способностью указанных фенолов или 2) крайней термической неустойчивостью получающихся меркурированных производных данных фенолов. Поэтому следовало ожидать, что фенолы, не обладающие столь резко выраженной способностью к восстановлению, окажутся способными давать устойчивые меркурированные производные с избранными нами для исследования симметричными соединениями ртути. Действительно, замещенные фенолы при нагревании с соединениями $(RC_6H_4)_2Hg$ реагировали с образованием новых ртутноорганических производных.

Полученные результаты позволили сопоставить термическую устойчивость симметричных соединений ртути с легкостью меркурирования фенолов. Наименее термически устойчивые биссоединения ртути меркурируют фенолы при более низких температурах (70—100°) с образованием

Таблица 3

Формула соединения	t°C	Колич. выдел. метал. Hg в % в случае	
		р-аминофенола	гидрохинона
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	130	74,50	72,38
$(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2Hg$	130	58,26	52,20
$(m\text{-}NO_2C_6H_4)_2Hg$	150	19,75	9,50
$(o\text{-}NO_2C_6H_4)_2Hg$	150	8,79	8,21

моно-, ди- и тримеркурированных производных фенолов. Так, например, в случае дипарааминофенилртути уже при 70° наблюдается образование моно-, ди- и тримеркурированных производных фенолов [4].

По мере повышения термической стабильности соединений $(RC_6H_4)_2Hg$ способность их давать полимеркурированные соединения снижается и меркурированные производные получаются при более жестких условиях ведения реакции, как, например, в случае действия дипараметоксифенилртути на фенолы реакция проводилась при 130—150° с образованием главным образом мономеркурированных производных изучаемых фенолов общей формулы $[p\text{-}CH_3OC_6H_4HgC_6H_3(OH)(R)]$ [5], а в случае диорто- или диметанитрофенилртути часто реакция даже не проходила.

На основании полученных данных следует полагать, что меркурирование фенолов симметричными соединениями ртути проходит через стадии распада этих соединений на свободные радикалы по уравнению:

$$RC_6H_4 - Hg - C_6H_4R \rightarrow RC_6H_4^{\cdot} + RC_6H_4Hg^{\cdot}.$$

При этом радикал $RC_6H_4^{\cdot}$, взаимодействуя с водородом бензольного кольца фенола, образует соответствующее производное бензола (анилин, анизол, *o*- и *m*-нитробензол). Полученные радикалы по своей реакционной способности располагаются в следующем порядке:

$$(p\text{-}H_2NC_6H_4)^{\cdot} > (o\text{-}HOC_6H_4)^{\cdot} > (p\text{-}CH_3OC_6H_4)^{\cdot} >$$
$$> (m\text{-}NO_2C_6H_4)^{\cdot} > (o\text{-}NO_2C_6H_4)^{\cdot} > (p\text{-}HOOCC_6H_4)^{\cdot}.$$

Полученный нами ряд полностью совпадает с рядами, ранее полученными Карашем, Несмеяновым, Кочешковым, Котон. Следует указать, что нами впервые установлено положение в ряду Несмеянова — Караша радикала ортонитрофенола, а также выяснено взаимное расположение орто- и метанитрофенильных радикалов. Изучение реакций взаимодей-

ствия симметричных ртутноорганических соединений с фенолами позволило выявить некоторые закономерности в поведении замещенных фенолов. Как было уже ранее указано, взаимодействие симметричных ртутноорганических соединений с фенолами приводило к образованию, с одной стороны, меркурированных производных фенолов, с другой,— к выделению металлической ртути. О различии в реакционной способности фенолов мы судили по количеству выделяемой металлической ртути в процессе реакции меркурирования фенолов и результаты сравнивались с незамещенными фенолами.

Таблица 4

$(RC_6H_4)_2Hg$	Наименование фенола	t°C	Время в час.	Колич. метал. Hg в %
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	Пирогаллол	130	3	86,86
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	Гидрохинон	130	3	72,38
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	Фенол	130	3	49,50
$(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2Hg$	Пирогаллол	130	3	76,43
$(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2Hg$	Гидрохинон	130	3	52,20
$(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2Hg$	Фенол	130	3	5,63
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	*o*-Хлорфенол	150	3	83,71
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	*p*-Хлорфенол	150	3	80,49
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	Фенол	150	3	68,25
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	Трихлорфенол	150	3	58,00
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	*m*-Нитрофенол	150	3	80,87
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	*p*-Нитрофенол	150	3	60,04
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	2,4-Динитрофенол	150	3	53,79
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	*o*-Нитрофенол	150	3	10,02
$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg$	Тринитрофенол	150	3	6,00
$(m\text{-}O_2NC_6H_4)_2Hg$	Пирогаллол	150	3	68,70
$(m\text{-}O_2NC_6H_4)_2Hg$	Гидрохинон	150	3	9,60
$(m\text{-}O_2NC_6H_4)_2Hg$	Фенол	150	3	3,56
$(o\text{-}O_2NC_6H_4)_2Hg$	Пирогаллол	150	3	30,70
$(o\text{-}O_2NC_6H_4)_2Hg$	Гидрохинон	150	3	8,70
$(o\text{-}O_2NC_6H_4)_2Hg$	Фенол	150	3	0,00

Все изученные нами фенолы можно разделить на две группы: к первой из них принадлежат фенолы, не образующие устойчивых меркурированных производных. При действии на них соединений типа $(RC_6H_6)_2Hg$ наблюдалось только выделение металлической ртути. К таким фенолам относятся пирогаллол, *p*-аминофенол, гидрохинон. Ко второй группе относятся фенолы, которые при действии на них соединений типа $(RC_6H_6)_2Hg$, наряду с выделением небольших количеств металлической ртути, дают соответствующие меркурированные производные. Сюда относятся фенол, *p*-крезол, резорцин, *p*-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол, *p*-*o*-*m*-нитрофенолы, 2,4-динитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол. Фенолы второй группы можно, в свою очередь, разделить на две группы в зависимости от природы заместителей: 1) фенолы с заместителями первого рода и 2) фенолы с заместителями второго рода.

Фенолы с заместителями первого рода при взаимодействии с ртутноорганическими соединениями типа $(RC_6H_4)_2Hg$ выделяют ртути больше, чем фенолы с заместителями второго рода, за исключением 2,4,6-трихлорфенола, который ведет себя подобно нитрофенолам (табл. 4).

Наши исследования реакции фенолов с симметричными ртутноорганическими соединениями типа $(RC_6H_4)_2Hg$ позволили найти следующие закономерности:

1) Накопление гидроксильных групп в бензольном кольце фенолов приводит к увеличению реакционной способности.

Эти фенолы образуют ряд:

2) Введение атомов хлора в бензольное кольцо фенола увеличивает реакционную способность фенола, исключение представляет 2,4,6-трихлорфенол, повидимому, вследствие пространственных затруднений обладающий меньшей реакционной способностью. Картину поведения хлорфенолов в реакциях с $(RC_6H_4)_2Hg$ можно представить следующим рядом:

3) Введение в бензольное кольцо фенола нитрогруппы резко снижает реакционную способность фенола (за исключением метанитрофенола, который обнаруживает высокую реакционноспособность). Нитрофенолы по их способности выделять ртуть в реакциях с ртутноорганическими соединениями типа $(RC_6H_4)_2Hg$ можно расположить в следующий ряд:

4) Следует отметить, что количество выделяемой ртути при реакции $(RC_6H_4)_2Hg$ с фенолами зависит как от природы взятого фенола, так и от природы участвующего в реакции ртутноорганического соединения. Так, фенолы *p*-крезол, *p*-хлорфенол, гидрохинон, в случае взаимодействия с дипарааминофенилртутью и дипараметоксифенилртутью по количеству выделяемой ртути располагаются следующим образом:

Если реакция проводилась с димета- или диортонитрофенилртутью, то получался обратный порядок расположения фенолов:

На основании полученных данных следует, что выделение ртути при реакциях меркурирования фенолов происходит через стадию образования меркурированных производных фенолов и последующего их разложения,

Таблица 5

№ по пор.	Формула соединения	Т. пл. в °С	Внешний вид кристаллов	Растворимость в орг. растворителях
1	2	3	4	5
1	$(p\text{-}H_2NC_6H_4Hg)_2C_6H_2(OH)(NO_2)$	Не плав. до 280°	Темносиние	Не растворим
2	$(p\text{-}H_2NC_6H_4Hg)_2C_6H_2(OH)(NO_2)$	Не плав. до 260°	Оранжевые	То же
3	$(p\text{-}H_2NC_6H_4Hg)C_6H_2(OH)(NO_2)_2$	203—205	»	В бензоле
4	$(p\text{-}H_2NC_6H_4Hg)C_6H(OH)(NO_2)_3$	192—195	»	В хлороформе
5	$(p\text{-}H_2NC_6H_4Hg)C_6H_3(OH)Cl$	180—181	Желтые	В спирте
6	$(p\text{-}H_2NC_6H_4Hg)_3C_6H(OH)(Cl)$	Не плав. до 260°	Темнозеленые	Не растворим
7	$(p\text{-}H_2NC_6H_4Hg)_2C_6H(OH)(Cl)_2$	Не плав. до 260°	Темнокрасные	То же
8	$(p\text{-}H_2NC_6H_4Hg)_2C_6H(OH)(Cl)_2$	195—197	Зеленые	В спирте, эфире
9	$(p\text{-}H_2NC_6H_4Hg)_2C_6(OH)(Cl)_3$	Не плав. до 260°	Темносиние	Не растворим
10	$(p\text{-}H_2NC_6H_4Hg)_2C_6H_2(OH)_2$	Разлаг. при 200°	Светлозеленые	Трудно раств. в спирте
11	$(p\text{-}H_2NC_6H_4Hg)_3C_6H(NO_2)_2$	Не плав. до 260°	Темнозеленые	Не растворим
12	$(p\text{-}H_2NC_6H_4Hg)_3C_6H_2(OH)$	179	Белые	В спирте, хлороформе
13	$(p\text{-}H_2NC_6H_4Hg)_3C_6H(OH)CH_3$	Не плав. до 260°	Белые мелкие	Не растворим
14	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)_2C_6H_2(OH)(NO_2)$	То же	Желтые	То же
15	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)C_6H_3(OH)(NO_2)$	109—110	Оранжевые	В бензоле
16	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)_2C_6H_2(OH)(NO_2)$	Не плав. до 260°	Желтые	Не растворим
17	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)C_6H_2(OH)(NO_2)_2$	127—129	»	В хлороформе
18	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)_2C_6H(OH)(NO_2)_2$	Не плав. до 260°	Оранжевые	Не растворим
19	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)C_6H(OH)(NO_2)_3$	125—126	Желтые	В спирте, хлороформе
20	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)C_6H_3(OH)(Cl)$	154—156	Белые	В хлороформе
21	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)_2C_6H_2(OH)(Cl)$	Не плав. до 260°	»	Не растворим
22	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)C_6H_2(OH)(Cl)_2$	Разлаг. при 200°	Мелкие белые	В спирте
23	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)C_6H(OH)(Cl)_3$	179—181	Белые	В бензоле
24	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)_2C_6(OH)(Cl)_3$	Не плав. до 260°	»	Не растворим
25	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)C_6H_3(OH)_2$	169—171	Оранжевые	В хлороформе
26	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)_3C_6H(OH)_2$	Не плав.	Мелкие желтые	Не растворим
27	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)_2C_6H_2(OH)(CH_3)$	Не плав. до 250°	Белые правильной формы призмы	В хлороформе
28	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4Hg)_3C_6H_2(OH)$	208	Крупные белые призмы	В бензоле
29	$(m\text{-}NO_2C_6H_4Hg)C_6H_3(OH)(NO_2)$	238—240	Оранжевые	В пиридине
30	$(m\text{-}NO_2C_6H_4Hg)C_6H_2(OH)(NO_2)_2$	253—254	Желтые	В бензоле
31	$(m\text{-}NO_2C_6H_4Hg)C_6H(OH)(NO_2)_3$	Не плав. до 250°	Светлокрасные	Не растворим
32	$(m\text{-}NO_2C_6H_4Hg)C_6H_2(OH)(Cl)_2$	151—153	Темнокрасные	В хлороформе
33	$(m\text{-}NO_2C_6H_4Hg)C_6H(OH)(Cl)_3$	Не плав. до 260°	Светлокрасные	Не растворим
34	$(m\text{-}NO_2C_6H_4Hg)_2C_6H_2(OH)_2$	Не плав. до 260°	Желтые	То же
35	$(m\text{-}NO_2C_6H_4Hg)C_6H_3(OH)(Cl)_3$	Не плав. до 250°	Темножелтые	Не растворим
36	$(o\text{-}NO_2C_6H_4Hg)C_6H_3(OH)(NO_2)$	187—188	Мелкие желтые	В бензоле
37	$(o\text{-}NO_2C_6H_4Hg)C_6H_2(OH)(NO_2)_2$	196—197	Светложелтые	В бензоле, петр. эфире

Таблица 5 (продолжение)

№ по пор.	Формула соединения	Т. пл. в °C	Внешний вид кристаллов	Растворимость в орг. растворителях
1	2	3	4	5
38	$(o\text{-}NO_2C_6H_4Hg)C_6H(OH)(NO_2)_3$	181—183	Желтые	В петр. эфире
39	$(o\text{-}NO_2C_6H_4Hg)_2C_6H_2(OH)(Cl)$	Не плав. до 260°	Коричневые	Не растворим
40	$(o\text{-}NO_2C_6H_4Hg)C_6H_2(OH)(Cl)_2$	148	Белые	В бензоле
41	$(o\text{-}NO_2C_6H_4Hg)C_6H(OH)(Cl)_3$	210—211	»	То же
42	$(o\text{-}NO_2C_6H_4Hg)_2C_6H_2(OH)_2$	Не плав. до 2[illegible]0°	Светлокрасные	Не растворим
43	$(o\text{-}NO_2C_6H_4Hg)C_6H_3(OH)(CH_3)$	185	Желтые	В эфире
44	$(m\text{-}NO_2C_6H_4Hg)_2C_6H_2(OH)(Cl)$	Не плав. до 260°	Светло-красные	Не растворим

а не является самостоятельной ракцией, идущей параллельно меркурированию. Причем устойчивость меркурированных производных фенолов будет зависеть не только от строения фенольного остатка, но и от природы органического радикала, связанного с атомом ртути, входящего в состав меркурированного фенола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все опыты проводились путем нагревания смеси веществ в запаянных стеклянных ампулах в термостатах с точной регулировкой температуры при 50, 70, 100, 130 и 150° от 1 до 12 час. Количество реагентов бралось от 0,50 до 0,60 г. При вскрытии ампулы на поверхности реакционной массы всегда был обнаружен соответствующий углеводород: анилин, анизол, нитробензол. После удаления углеводорода для разделения твердых продуктов реакции применялся метод последовательной экстракции реакционной смеси различными растворителями (эфиром, спиртом, бензолом, хлороформом). Как правило, полученные мономеркурированные соединения были хорошо растворимы в одном из вышеуказанных растворителей и повторной перекристаллизацией выделялись в чистом виде. Ди- и тримеркурированные соединения не растворимы в органических растворителях и очищались растворением в 0,5 N растворах щелочей с последующим осаждением углекислым газом. Для ряда меркурированных производных фенолов доказано их строение путем расщепления действием брома или иода, причем ртутноорганический радикал замещался атомом галогена. Полученный бром или иодфенол идентифицировался по температуре плавления и смешанной пробой.

Количественное определение ртути в меркурированных продуктах велось объемным методом. Были получены и охарактеризованы 44 новых моно- ди- и тримеркурированных производных различных фенолов, которые представлены в табл. 5.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что диарильные производные ртути общей формулы $(RC_6H_4)_2Hg$, где $R = NH_2$, NO_2, OCH_3, OH способны меркурировать фенолы с образованием моно-, ди- и тримеркурированных соединений при 70—150°.

2. В зависимости от природы заместителей, входящих в состав ртутноорганического соединения и замещенного фенола, наблюдаются различия в скорости реакции меркурирования и в составе получающихся продуктов.

3. По своей реакционной способности соединения $(RC_6H_4)_2Hg$ образуют ряд:

$$(p\text{-}H_2NC_6H_4)_2Hg > (o\text{-}HOC_6H_4)_2Hg > (p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2Hg > (m\text{-}NO_2C_6H_4)_2Hg > (o\text{-}NO_2C_6H_4)_2Hg > (p\text{-}HOOCC_6H_4)_2Hg$$

4. Фенолы с заместителями первого рода (*p*-крезол, резорцин, хлорфенолы) меркурируются легче, чем фенолы с заместителями второго рода (нитрофенолы).

5. Для выяснения механизма реакции меркурирования фенолов соединениями ртути $(RC_6H_4)_2Hg$ предложен радикальный механизм.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
20.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Dimroth, Ber. 35, 2855 (1902)
2. М. М. Котон, Т. М. Зорина, ЖОХ 17, 1220, 1303 (1947); М. М. Котон, А. А. Большакова, ЖОХ 18, 1290 (1948); М. М. Котон, ЖОХ 19, 730, 734 (1949); М. М. Котон, И. А. Чернов, ЖОХ 19, 2104 (1949); М. М. Котон, ЖОХ 20, 2096 (1950).
3. М. М. Котон, Т. М. Зорина, ЖОХ 17, 1220 (1917).
4. М. М. Котон, В. Ф. Мартынова, ЖОХ 25, 594 (1955).
5. М. М. Котон, В. Ф. Мартынова, ЖОХ 25, 705 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

19.5, № 6

А. А. ХАРХАРОВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

СООБЩЕНИЕ 5. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПИРТОВОСОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРГИДРАТА ФЕНИЛГИДРАЗОНА-9-АКРИДИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА*

Ранее мы показали закономерное смещение максимума главной абсорбционной полосы спиртовых растворов хлорпроизводных анилина в сторону длинных волн с накоплением заместителей и установили, что атомы хлора вызывают сравнительно небольшое отклонение от аддитивности действия заместителя. Величина этого отклонения зависит от числа и положения заместителей [1]. Оказалось, что эти выводы оправдываются и при рассмотрении приведенных в настоящем сообщении ультрафиолетовых и видимых спектров поглощения спиртовосолянокислых растворов хлорпроизводных хлоргидрата фенилгидразона-9-акридилового альдегида:

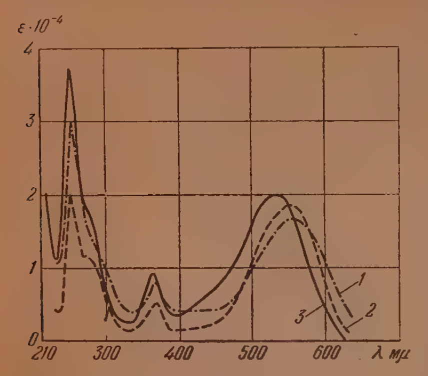
Вступление атомов хлора и других электроноакцепторных заместителей [2] в молекулу указанного соединения сопровождается не углублением, как в случае анилина, а повышением цвета. Монохлорпроизводные по силе гипсохромного действия галоида располагаются в последовательности (фиг. 1, табл. 1), соответствующей требованиям индукционного влияния заместителя ([3]

орто > мета > пара

В настоящей работе найдено закономерное смещение максимума главной абсорбционной полосы в сторону коротких волн с накоплением заместителей в порядке:

* Работа выполнена докторантом Института органической химии АН СССР.

Было показано, что и здесь почти ни в одном случае не наблюдается полной аддитивности влияния заместителей на положение главной полосы поглощения изученных соединений и тем самым лишний раз подчеркнуто глубоко диалектическое положение Бутлерова—Марковникова о взаимном влиянии атомов и групп атомов.



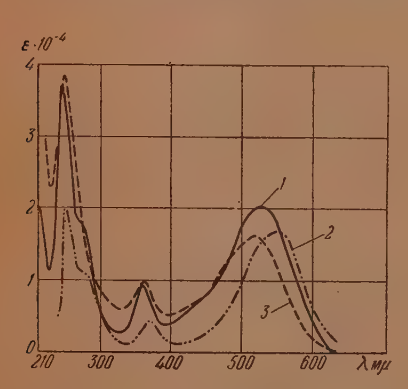
Фиг. 1. Спектры поглощения спиртово-солянокислых растворов: *1* — *p*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *2* — *m*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *3*—*o*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

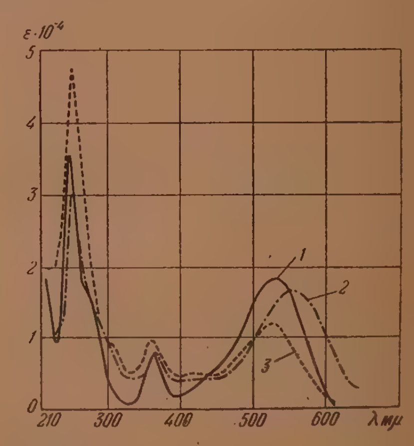
Спектральные исследования проводились на фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-1 в интервале от 210 до 700 mμ. В качестве растворителя применялась 0,2*N* спиртовая соляная кислота. Влияние растворителя исключено. Для спектральных измерений брались одинаковые концентрации красителей. Все вещества приготовлялись в условиях, ранее принятых нами для получения фенилгидразона-9-акридилового альдегида [4—6]. Их чистота проверялась сжиганием на азот (табл. 1).

Главный максимум поглощения ортохлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида лежит при 533 mμ, мета- при 548 mμ и пара- при 534 mμ.

Из трех изученных нами дихлорпроизводных наибольшее отклонение



Фиг. 2. Спектры поглощения спиртово-солянокислых растворов: *1* — *o*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *2*—*m*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *3*— 2′,5′-дихлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида



Фиг. 3. Спектры поглощения спиртово-солянокислых растворов: *1* *p*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *2* — *o*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *3*—2′4′-дихлорфенилгидразон-9-акридилового альдегида

от аддитивности показал 2′,5′-изомер (—9 mμ, табл. 1, фиг. 2). Отклонение от рассчитанной величины смещения главного максимума поглощения у 2′,4′-изомера составляет всего 2 mμ (табл. 1, фиг. 3). У 3′,4′-изомера найденное из опыта и рассчитанное значение главного максимума совпадает (табл. 1, фиг. 4). Вступление двух атомов галоида в молекулу хлоргидрата фенил-гидразона-9-акридилового альдегида мало сказывается на форме кривой (фиг. 5). Относительное распределение интенсивности полос поглощения $\varepsilon_1 > \varepsilon_3 > \varepsilon_2$ сохраняется. Интенсивность главного мак-

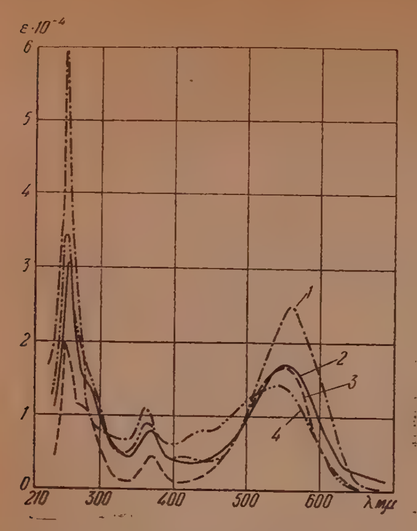
Таблица 1

Аддитивность влияния накопления атомов хлора на положение главного максимума хлоргидрата фенилгидразона-9-акридилового альдегида

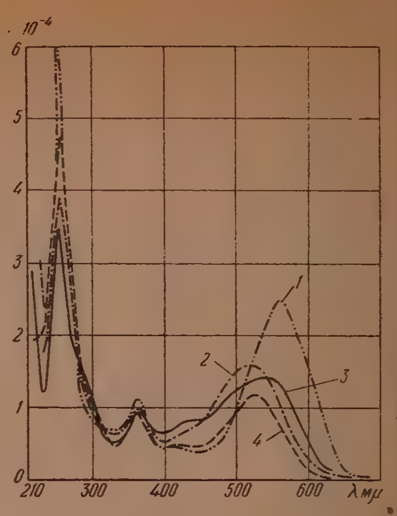
$$\text{H—}\overset{+}{\text{N}}(\text{Cl}^-)\text{-акридин-9-}\text{—CH=N—NH—R}$$

и результаты анализа на азот

R	Главный максимум поглощения мμ	Смещение максимума: наблюдаемое в мμ	Смещение максимума: рассчитанное в мμ	Отклонение от аддитивности в мμ	Общая формула	Количество азота в %: найдено	Количество азота в %: вычислено
$-C_6H_5$	562	0	—	—	$C_{20}H_{15}N_3$	14,4	14,1
$-C_6H_4Cl$ (2-Cl)	533	—29	—	—	$C_{20}H_{14}N_3Cl$	12,8	12,7
$-C_6H_4Cl$ (3-Cl)	548	—14	—	—	$C_{20}H_{14}N_3Cl$	12,6	12,7
$-C_6H_4Cl$ (4-Cl)	554	— 8	—	—	$C_{20}H_{24}N_3Cl$	12,0	12,7
$-C_6H_3Cl_2$ (2,4-Cl)	523	—39	—37	— 2	$C_{20}H_{13}N_3Cl_2$	11,9	11,5
$-C_6H_3Cl_2$ (2,5-Cl)	510	—52	—43	— 9	$C_{20}H_{13}N_3Cl_2$	11,8	11,5
$-C_6H_3Cl_2$ (3,4-Cl)	540	—22	—22	0	$C_{20}H_{13}N_3Cl_2$	11,9	11,5
$-C_6H_2Cl_3$ (2,4,5-Cl)	510	—52	—51	— 1	$C_{20}H_{12}N_3Cl_3$	10,8	10,5
$-C_6H_2Cl_3$ (3,4,5-Cl)	525	—37	—36	— 1	$C_{20}H_{12}N_3Cl_3$	10,7	10,5
$-C_6HCl_4$ (2,3,4,6-Cl)	509	—53	—80	+27	$C_{20}H_{11}N_3Cl_4$	9,8	9,6
$-C_6HCl_4$ (2,3,5,6-Cl)	512	—50	—86	+36	$C_{20}H_{11}N_3Cl_4$	9,8	9,6

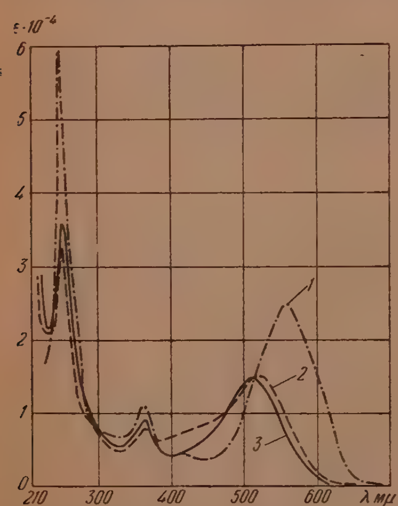


Фиг. 4. Спектры поглощения спиртово-солянокислых растворов: *1* — 3′,4′-дихлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *2* — *m*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *3* — *p*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *4* — фенилгидразона-9-акридилового альдегида

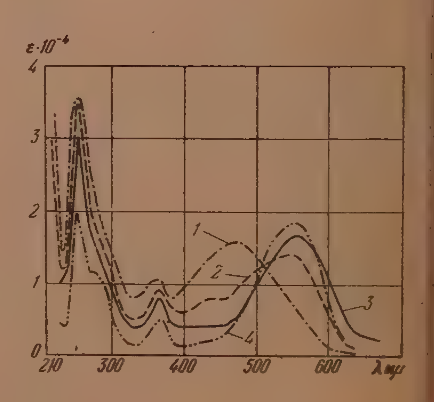


Фиг. 5. Спектры поглощения спиртово-солянокислых растворов: *1* — 3′,4′-дихлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *2* — 2′,4′-дихлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *3* — 2′,5′-дихлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *4* — фенилгидразона-9-акридилового альдегида

симума поглощения уменьшается. Наименьшей интенсивностью главной полосы поглощения отличается 2′,4′-изомер, а поглощением в самой коротковолновой области ($\Delta\lambda$ = —52 мμ) характеризуется 2′,5′-изомер



Фиг. 6. Спектры поглощения спиртово-солянокислых растворов: *1* — 2′,4′,5′-трихлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *2* — 3′,4′,5′-трихлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *3* — фенилгидразон-9-акридилового альдегида

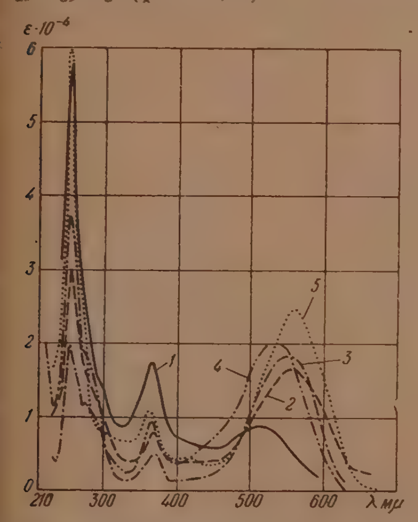


Фиг. 7. Спектры поглощения спиртово-солянокислых растворов: *1* — 3′,4′,5′-трихлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *2* — 3′,4′-дихлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *3* — *m*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *4* — *p*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида

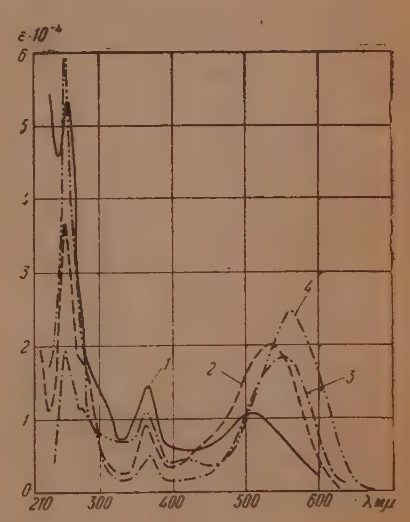
Изомер, не содержащий хлора в ортоположении, обладает поглощением в наиболее длинноволновой части спектра (табл. 1, фиг. 5). Коротковолновые полосы поглощения дихлорпроизводных почти совершенно совпадают.

Все сказанное относительно дихлорпроизводных хлоргидрата фенилгидразона-9-акридилового альдегида относится и к трихлорпроизводным (табл. 1, фиг. 6). Вступление трех атомов галоида в положения 2′,4,5′ смещает главный максимум сильнее ($\Delta\lambda = -52$ мμ, табл. 1, фиг. 6), чем их вступление в 3′,4′,5′-положения ($\Delta\lambda = -37$ мμ, табл. 1, фиг. 7). Отклонение от аддитивности у обоих изомеров весьма незначительное и составляет всего —1 мμ (табл. 1, фиг. 6).

При дальнейшем увеличении количества атомов галоида в молекуле происходит резкое отклонение от аддитивности — переход количества в качество. Отклонение от аддитивности у 2′,3′,4′,6′-тетрахлорпроизводного составляет +27мμ (табл. 1, фиг. 8), а у 2′,3′,6′-изомера +36 мμ (табл. 1, фиг. 9). Вероятно, именно здесь происходит сильное нарушение плоскостного строения молекулы. Накопление атомов галоида сопровождается сильным смещением интенсивности главной полосы поглощения. Характерное для незамещенного хлоргидрата фенилгидразона-9-акридилового альдегида распределение интенсивности полос поглощения $\varepsilon_1 > \varepsilon_3 > \varepsilon_2$ у тетрагалоидпроизводных нарушается. Здесь наблюдается другое относительное распределение интенсивности полос поглощения — $\varepsilon_1 > \dot{\varepsilon}_3 > \varepsilon_3$ (фиг. 8, 9).



Фиг. 8. Спектры поглощения спиртово-солянокислых растворов: *1*—2′,3′,5′,4′,6′-тетрахлорфенилгидразона -9 - акридилового альдегида; *2* — *p*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *3* — *m*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *4*—*o*-хлорфенилгидразона -9- акридилового альдегида; *5* — фенилгидразона-9-акридилового альдегида



Фиг. 9. Спектры поглощения спиртово-солянокислых растворов: *1*—2′,3′5′,6′-тетрахлорфенилгидразона - 9- акридилового альдегида; *2*— *o*-хлорфенилгидразона-9-акридилового альдегида; *3*—*m*-хлорфенилгидразона- 9- акридилового альдегида; *4* — фенилгидразона-9-акридилового альдегида

Сравнение положения главных максимумов поглощения изомерных тетрахлорпроизводных показывает, что четыре атома галоида в положениях 2′,3′,4′,6′, оказывают более сильное гипсохромное действие ($\Delta\lambda = -53$ мμ, табл. 1), чем в местах 2′,3′,5′,6′($\Delta\lambda = -50$ мμ, табл. 1). Аналогич-

Таблица 2

Главнейшие свойства новых хлорпроизводных фенилгидразона-9-акридилового альдегида

№ по пор.	Наименование соединения	Т. пл. в °С	Цвет сухих веществ		Цвет растворов					Максимум главной полосы поглощения в mμ		
			свободных	кислотных солей	в водно-спиртовом едком натре	в спирте	в спиртовом едком натре	в конц. серной кислоте	в ледяной уксусной кислоте	в спирте	в 0,2 N спиртовой соляной кислоте	в ледяной уксусной кислоте
1	*о*-Хлорфенилгидразон-9-акридилового альдегида	210	ж	к-ч	ж	ж	ж-з	ж	к-ф	440	533	530
2	*m*-Хлорфенилгидразон-9-акридилового альдегида	218	ж	ф-ч	о	о	ж-з	ж	к-ф	450	548	550
3	2′,4′-Дихлорфенилгидразон-9-акридилового альдегида	175	ж	ч	ж	ж	з	з-х	к	437	523	525
4	2′, 5′-Дихлорфенилгидразон-9-акридилового альдегида	210	ж-кор.	з-ч	ж	ж	з-кор.	з-кор.	к	430	510	510
5	3′, 4′-Дихлорфенилгидразон-9-акридилового альдегида	192	ж-кор.	з-ч	ж	ж	з-кор.	з-кор.	к	445	540	540
6	2′,4′,5′-Трихлорфенилгидразон-9-акридилового альдегида	172	кор.	з-ч	ж	ж	—	кор.	к	—	510	510
7	3′, 4′, 5′-Трихлорфенилгидразон-9-акридилового альдегида	238	ж-кор.	к-ч	ж	ж	с	ж-з	к	440	525	525
8	2′,3′,4′,6′-Тетрахлорфенилгидразон-9-акридилового альдегида	142	кор.	—	ж	ж	кор.	з-кор.	к	—	509	510
9	2′,3′,5′ 6′-Тетрахлорфенилгидразон-9-акридилового альдегида	155	кор.	—	ж	ж	о	кор.	к	—	512	510

Примечание: ж — желтый, з — зеленый, к — красный, кор. — коричневый о — оранжевый, с — синий. ф — фиолетовый, ч — черный

ные закономерности наблюдались на бром-, иод-, сульфо-, нитро-, карбонильных метильных, метоксильных и других производных хлоргидрата арилгидразонов-9-акридилового альдегида.

Главнейшие свойства новых хлорпроизводных фенилгидразона-9-акридилового альдегида и их анализ на азот приведены в табл. 1 и 2.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы спектры поглощения спиртовосолянокислых растворов моно-, ди-, три- и тетрахлорпроизводных хлоргидрата фенилгидразона-9-акридилового альдегида.

2. Показано, что монохлорпроизводные по силе гипсохромного действия галоида располагаются в последовательности, соответствующей требованиям индукционного влияния заместителя.

3. Заместители мало изменяют общий контур кривой и положения максимумов коротковолновых полос поглощения. Найдено закономерное смещение максимума главной абсорбционной полосы в сторону коротких волн с накоплением заместителей. Их действие приблизительно суммируется.

4. На примере хлорпроизводных хлоргидарата фенилгидразона-9-акридилового альдегида показано, что почти ни в одном случае не наблюдается полной аддитивности влияния заместителя. Причина этого явления лежит во взаимном влиянии атомов.

5. Получено девять новых хлорпроизводных фенилгидразона-9-акридилового альдегида.

Поступило
30.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Хархаров, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 5, 854.
2. А. А. Хархаров, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 5, 880
3. А. Н. Теренин, В. Н. Кондратьев, И. А. Кнунянц, М. И. Кабачник, Н. Д. Соколов, О. А. Реутов, Состояние теории химического строения в органической химии, Изд. АН СССР, 1954, стр. 66.
4. А. Е. Порай-Кошиц и А. А. Хархаров, Изв. АН СССР, ОХН 1944, № 1, 39.
5. А. Е. Порай-Кошиц и А. А. Хархаров, Изв. АН СССР, ОХН 1944, № 2—3, 143.
6. А. Е. Порай-Кошиц и А. А. Хархаров, Изв. АН СССР, ОХН 1944, № 4, 243.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 6

О. П. ГОЛОВА и Н. С. МАЯТ

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ, ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ

СООБЩЕНИЕ 3. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАПЕРИОДАТОМ НАТРИЯ И ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Нами было установлено, что пектиновые вещества, присутствующие в хлопковом волокне, тормозят окислительный распад целлюлозы при обработке волокна окислителями в щелочной среде. Полученные данные могут рассматриваться, как доказательство большей, по сравнению с целлюлозой, способности пектиновых веществ подвергаться окислительному распаду в условиях тесного контакта этих полимеров в хлопковом волокне. Это доказательство имеет чисто качественный характер и может дать лишь принципиальный ответ относительно соотношения скоростей окисления целлюлозы и пектиновых веществ в хлопковом волокне.

Можно предполагать, что причиной различных скоростей окисления целлюлозы и пектиновых веществ является не только различие их физической структуры, но также и различие в химическом строении этих полимеров. Установить влияние химического строения можно лишь путем сравнения скоростей окисления элементарных структурных единиц целлюлозы и пектиновых веществ при полном исключении влияния структуры этих полимеров на скорость их окисления. Такое исследование оказалось возможным провести лишь в результате сравнительного изучения реакционноспособности моделей элементарных структурных единиц целлюлозы и полигалактуроновой кислоты.

Структурная единица полигалактуроновой кислоты отличается от структурной единицы целлюлозы как наличием карбоксильной группы у C_6, так и пространственным расположением гидроксила у C_4.

```
  \                              /           /
   O    H                      H     O
    \  /                          \  /
     C———————┐                     C———————┐
     |       |                     |       |
 H — C — OH  |                 H — C — OH  |
     |       |                     |       |
HO — C — H   O                HO — C — H   O
     |       |                     |       |
 H — C — OH  |                HO — C — H   |
     |       |                     |       |
 H — C ——————┘                 H — C ——————┘
     |                             |
    CH₂ — OH                      COOH
```

Можно думать, что указанное различие в строении структурных единиц целлюлозы и полигалактуроновой кислоты будет оказывать влияние

на их реакционноспособность, а следовательно, на скорость их окисления. В качестве моделей структурных единиц указанных полимеров с известной степенью приближения были взяты α-метилглюкозид и α-метилгалактуронид, которые, так же как и упомянутые структурные единицы, отличаются пространственным расположением гидроксила у C_4 и различными функциональными группами у C_6. Таким образом, предполагаемая разница в реакционноспособности этих моделей может быть приписана двум факторам, а именно: диастереоизомерии и присутствию карбоксильной группы.

Мы исследовали влияние каждого из этих двух факторов отдельно, сравнивая реакционноспособность двух пар модельных веществ. Влияние первого фактора — диастереоизомерии — нами изучалось сравнением реакционноспособности диастереоизомеров, отличающихся только пространственным расположением гидроксила у C_4 (α-метилглюкозида и α-метилгалактозида); влияние второго фактора—карбоксильной группы—изучалось сравнением реакционноспособности веществ, которые имеют одинаковое пространственное расположение гидроксилов, но различные функциональные группы у C_6-α-метилгалактозида и α-метилгалактуронида.

Реакционноспособность указанных гексозидов изучалась в реакциях окисления их метапериодатом натрия и перекисью водорода в условиях, которые уже применялись нами и ранее при изучении распада пектиновых веществ [1] (при 20° в случае окисления $NaJO_4$ и при 92° в случае окисления H_2O_2). В обоих случаях концентрация окислителя была взята из расчета того количества, которое необходимо теоретически для полного размыкания пиранового цикла, т. е. 2 моля окислителя на моль окисляемого сахара. В некоторых случаях был взят двойной избыток.

Для сравнительного изучения реакционноспособности указанных гексозидов были использованы два метода: 1) поляриметрия и 2) количественное определение муравьиной кислоты. Применение поляриметрии для данной цели оказалось возможным вследствие того, что при окислении исследованных нами гексозидов метапериодатом натрия образуются однотипные и даже одинаковые продукты окисления, которые вызывают одноименное изменение (уменьшение) удельного угла вращения. Следовательно, реакционноспособность указанных гексозидов может характеризоваться относительным изменением удельного угла вращения, происходящим в процессе окисления.

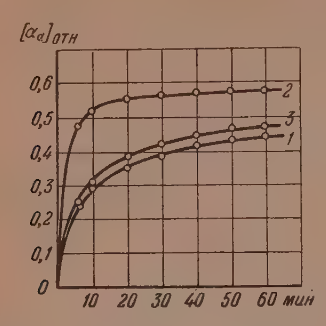
Применение количественного метода определения муравьиной кислоты для указанной цели основано на том, что при окислении изучаемых гексозидов метапериодатом натрия 1 моль гексозида количественно выделяет 1 моль муравьиной кислоты [2]. Те же самые соотношения могут сохраняться и при окислении перекисью водорода в определенных условиях (при температурах, близких к 100°, в отсутствие катализатора) [3]

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{H}\quad \mathrm{OCH_3}\\
\diagdown\ \diagup\\
\mathrm{C}\\
|\\
\mathrm{H-C-OH}\\
|\\
\mathrm{HO-C-H}\\
|\\
\mathrm{H-C-OH}\\
|\\
\mathrm{H-C}\\
|\\
\mathrm{CH_2OH}
\end{array}
\ \mathrm{O}\ \xrightarrow{\ 2NaJO_4\ }\
\begin{array}{c}
\mathrm{H}\quad \mathrm{OCH_3}\\
\diagdown\ \diagup\\
\mathrm{C}\\
|\\
\mathrm{H-C=O}\\
\\
\\
\mathrm{H-C=O}\\
|\\
\mathrm{H-C}\\
|\\
\mathrm{CH_2OH}
\end{array}
\ \mathrm{O} + \mathrm{HCOOH} + 2\mathrm{NaJO_4} + \mathrm{H_2O}
$$

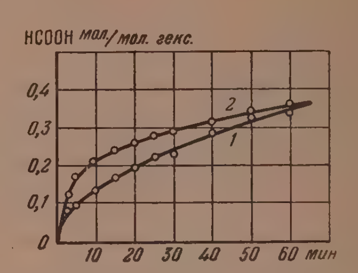
Для характеристики реакционноспособности гексозидов в кислой среде при окислении метапериодатом натрия нами были использованы оба метода. При использовании поляриметрии мы определяли относи-

тельное изменение удельного угла вращения 2,5%-ных водных растворов гексозидов при температурах 20 и 25°.

Данные, полученные при 25°, представлены в виде кривых зависимости изменения $[\alpha]^{20}_{D\ \text{отн}}$ во времени (фиг. 1 и 2).



Фиг. 1. Окисление метапериодатом натрия (2 моля на 1 моль сахара) в кислой среде при 25°: *1* — α-метилглюкозида; *2* — α-метилгалактозида; *3* — α-метилгалактуронида (концентрация 2,5%)



Фиг. 2. Окисление метапериодатом натрия (2 моля на 1 моль сахара) в кислой среде: *1* — α-метилглюкозида; *2* — α-метилгалактозида (концентрация 0,25%).

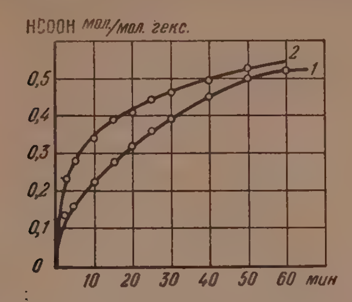
Эти данные показывают, что в начальный период окисления α-метилгалактозид проявляет бо́льшую реакционноспособность, чем α-метилглюкозид. α-Метилгалактуронид занимает промежуточное положение. Эти результаты были подтверждены и расширены данными, полученными методом определения муравьиной кислоты. В этом случае реакционноспособность гексозидов в каждый данный момент времени характеризовалась нами числом молей муравьиной кислоты, выделяемой одним молем гексозида от начала реакции до данного момента.

При окислении гексозидов метапериодатом натрия определялась реакционноспособность гексозидов как в кислой (pH 4,2), так и в щелочной (pH 11—12) средах при температуре 20°. При определении реакционноспособности α-метилглюкозда и α-метилгалактозида в кислой среде при различных относительных концентрациях окислителя (2 и 4 моля на моль гексозида) и окисляемого вещества (0,25 и 0,1%) во всех случаях была установлена заметная разница в реакционноспособности гексозидов на протяжении всего исследованного периода окисления (60 мин.) (фиг. 2, 3, 4). При этом было найдено, что реакционноспособность гексозидов соответственно возрастает с увеличением концентрации окислителя и уменьшением концентрации окисляемого вещества.

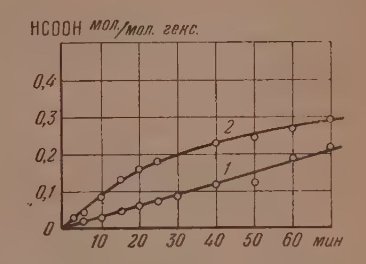
Пользуясь тем же методом, мы сравнивали реакционноспособность α-метилглюкозида и α-метилгалактозида с реакционноспособностью α-метилгалактуронида и в щелочной среде. Найдено, что в начальный период окисления α-метилгалактуронид проявляет бо́льшую способность к окислению, чем α-метилглюкозид, но меньшую, чем α-метилгалактозид (фиг. 5).

Сравнительное изучение реакционноспособности α-метилглюкозида, α-метилгалактозида и α-метилгалактуронида при окислении их перекисью водорода проводилось нами только в щелочной среде (pH 11—12) при температуре 95°. Для характеристики реакционноспособности в этом случае мы пользовались только методом определения муравьиной кислоты. Метод поляриметрии в данном случае применен быть не может, так как в результате окисления может образоваться сложная смесь продуктов, имеющих противоположное вращение.

Окисление указанных гексозидов проводилось при различных относительных концентрациях окислителя (2 и 4 моля перекиси водорода на 1 моль окисляемого гексозида) и различных концентрациях окисляемого вещества. Полученные данные (фиг. 6) показывают, что хотя процесс окисления указанных гексозидов перекисью водорода в щелочной среде и но-

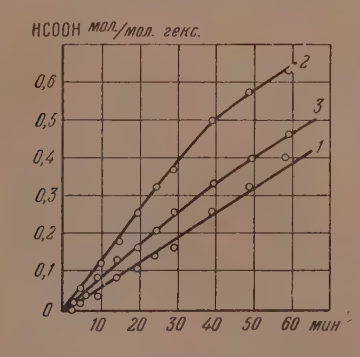


Фиг. 3. Окисление метапериодатом натрия (4 моля на 1 моль сахара) в кислой среде: *1* — α-метилглюкозида; *2* — α-метилгалактозида (концентрация 0,25%)

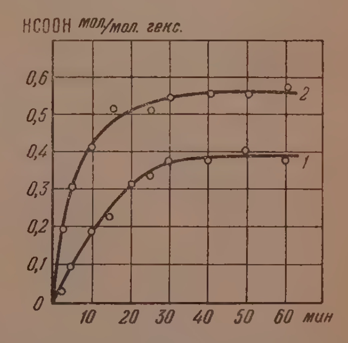


Фиг. 4. Окисление метапериодатом натрия (4 моля на 1 моль сахара) в кислой среде: *1* — α-метилглюкозида; *2* — α-метилгалактозида (концентрация 0,125%)

сит кинетически (так же, как и химически) иной характер, чем процесс окисления их метапериодатом натрия в тех же условиях, но соотношение реакционноспособности α-метилглюкозида и α-метилгалактозида качественно остается прежним: α-метилгалактозид проявляет бо́льшую способность к окислению, чем α-метилглюкозид.



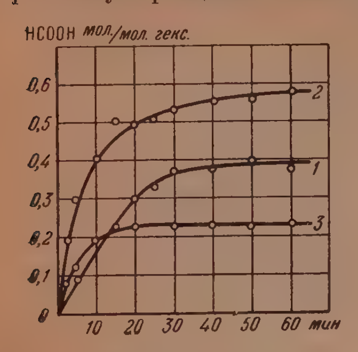
Фиг. 5. Окисление метапериодатом натрия (4 моля на 1 моль сахара) в щелочной среде: *1* — α-метилглюкозида; *2* — α-метилгалактозида *3* — α-метилгалактуронида (концентрация 0,125%)



Фиг. 6. Окисление перекисью водорода (4 моля на 1 моль сахара) в щелочной среде; *1* — α-метилглюкозида; *2*—α-метилгалактозида, (концентрация 0,25%)

При сравнении реакционноспособности α-метилглюкозида, α-метилгалактозида с реакционноспособностью α-метилгалактуронида можно видеть, что в начальный период окисления (10—15 мин.) α-метилгалактуронид занимает промежуточное положение. При дальнейшем окислении α-метилгалактуронид становится менее реакционноспособным, чем α-метилглюкозид (фиг. 7). Этот факт был подтвержден неоднократно при сравнительном окислении α-метилглюкозида и α-метилгалактуронида при трех различных концентрациях этих гексозидов (0,25, 0,125 и 0,0625%).

Таким образом, в результате сравнительного исследования реакционноспособности α-метилглюкозида, α-метилгалактозида и α-метилгалактуронида в реакциях окисления метапериодатом натрия и перекисью водорода мы приходим к заключению, что указанные гексозиды проявляют различную ракционноспособность, которая обусловлена различиями в их химическом строении. Действительно, при сравнении способности к окислению α-метилглюкозида и α-метилгалактозида, которые отличаются лишь различным пространственным расположением гидроксилов у C_4, можно видеть влияние на реакционноспособность диастереоизомерии.



Фиг. 7. Окисление перекисью водорода (4 моля на 1 моль сахара) в щелочной среде; *1*—α-метилглюкозида, *2*—α-метилгалактозида; *3*— α-метилгалактуронида (концентрация 0,25%)

Из сравнения реакционноспособности α-метилгалактозида и α-метилгалактуронида в тех же самых реакциях окисления следует, что наличие в молекуле карбоксильной (электроотрицательной) группы сообщает молекуле некоторую устойчивость к окислению. Следовательно, величина реакционноспособности α-метилгалактуронида зависит от влияния двух противоположно действующих факторов—пространственного расположения гидроксила у C_4 и наличия карбоксила у C_6. Именно поэтому он и занимает по способности к окислению промежуточное положение между α-метилглюкозидом и α-метилгалактозидом. Исключение составляет тот случай, когда при окислении перекисью водорода разница между реакционноспособностью α-метилглюкозида и α-метилгалактуронида приобретает отрицательное значение. Установленный факт пока еще не находит объяснения и требует дальнейшего исследования.

Таким образом, было показано, что при окислении как метапериодатом натрия, так и перекисью водорода в оределенных условиях α-метилгалактуронид проявляет бо́льшую реакционноспособность, чем α-метилглюкозид. Это различие может быть отнесено за счет диастереоизомерии и является, наряду с различным физическим строением целлюлозы и пектиновых веществ, причиной различных скоростей окисления структурных единиц, а следовательно, и различных скоростей распада этих полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Определение реакционноспособности методом поляриметрии

Окисление метапериодатом натрия. Навеску вещества 0,25 г растворяли в 5 мл воды, количественно переносили в мерную колбочку на 10 мл, добавляли рассчитанное количество насыщенного раствора метапериодата натрия, доводили до метки, быстро перемешивали и наполняли микротрубку поляриметра. Определение удельного угла вращения производили через каждые 1—2 мин. в течение первых 30 мин. от начала окисления, в дальнейшем через 3—5 мин. (За начало окисления принимают момент введения метапериодата натрия в раствор.)

Удельное вращение вычисляют по формуле:

$$[\alpha]_D^{20} \ \frac{\alpha}{l \cdot c}, \qquad (1)$$

где α—угол отклонения поляризованного луча; *c* — концентрация вещества в г/см ; *l* — длина трубки в см.

Аналогичным образом определяется $[\alpha]_D^{20}$ исходных веществ. На основании значений $[\alpha]_D^{20}$ рассчитывают относительное изменение $[\alpha]_D^{20}$ по формуле:

$$[\alpha]_{D\ \text{отн}}^{20} = \frac{[\alpha]_{D\ \text{нач}} - [\alpha]_D}{[\alpha]_{D\ \text{нач}} - [\alpha]_{D\ \text{кон}}}; \qquad (2)$$

где $[\alpha]_{D\ \text{нач}}^{20}$ — удельное вращение неокисленного вещества; $[\alpha]_{D\ \text{кон}}^{20}$ — удельное вращение окисленного вещества; $[\alpha]_D^{20}$ — удельное вращение, определяемое в процессе окисления.

На основании полученных таким образом величин $[\alpha]_{D\ \text{отн}}^{20}$ строят зависимость изменения его во времени (фиг. 1 и 2).

2. Определение реакционноспособности методом количественного определения муравьиной кислоты

Окисление метапериодатом натрия в кислой среде. Точную навеску гексозида растворяли в небольшом количестве воды (10 мл), переносили количественно в мерную колбу на 100 мл, добавляли рассчитанное количество насыщенного раствора метапериодата натрия, быстро взбалтывали и помещали в термостат при 20°. Момент введения метапериодата натрия отмечают как начало реакции. Через 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 и 60 мин. после начала окисления 5 мл раствора переносили в коническую колбочку, содержащую 10 мл воды и 0,2 мл этиленгликоля. Добавление этиленгликоля необходимо для того, чтобы разрушить оставшийся окислитель. После перемешивания в течение 3 мин. титровали муравьиную кислоту 0,02 N NaOH в присутствии метилового красного. Одновременно приготавливали такую же реакционную смесь, но без окисляемого вещества, чтобы убедиться, что ни этиленгликоль, ни метапериодат натрия в данных условиях не дают кислой реакции на метиловый красный.

Результаты определения выражают числом молей HCOOH, выделяемой молем гексозида, и рассчитывают по формуле:

$$\frac{x \cdot a \cdot K\ 0{,}00092 \cdot M_{\text{гекс}}}{\text{навеска} \cdot 46}, \qquad (3)$$

где x — число мл 0,02 N NaOH, пошедшей на титрование муравьиной кислоты, содержащейся в 5 мл реакционной смеси; K — поправка 0,02N NaOH; $M_{\text{гекс}}$ — молекулярный вес гексозида; a — разведение.

Окисление метапериодатом натрия в щелочной среде. Точную навеску гексозида растворяли в небольшом количестве воды, раствор количественно переносили в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляли 10 мл 0,1 N NaOH и рассчитанное количество метапериодата натрия. В остальном методика проведения окисления остается той же, что и в кислой среде, но выделяющаяся муравьиная кислота определяется здесь обратным титрованием 0,02 N HCl той щелочи, которая не вступила в реакцию с муравьиной кислотой. Одновременно с этим ставят холостой опыт (без окисляемого вещества). По разности объемов 0,02 N HCl, пошедших на титрование 5 мл в холостом и в рабочем опытах, находят количество выделившейся муравьиной кислоты, которое рассчитывают по формуле:

$$\frac{(y - x)\ a \cdot K\ 0{,}00092\ M_{\text{гекс}}}{\text{навеска} \cdot 46}, \qquad (4)$$

где y — число мл 0,02 N HCl, пошедшее на титрование 5 мл реакционной смеси в холостом опыте; x — то же в рабочем опыте.

Так как метиловый эфир α-метилгалактуронида легко окисляется в щелочной среде, то омыляют его заранее, добавляя необходимое для

полного омыления количество щелочи и оставляя на ночь. В остальном методика определения остается прежней.

Окисление перекисью водорода в щелочной среде. Навеску гексозида растворяли в 10 мл воды, переносили в мерную колбу на 50 мл, добавляли 5 мл (в случае α-метилгалактуронида 7,5 мл) 0,1*N* NaOH и оставляли на ночь. Затем вводили необходимое количество перекиси водорода, доводили до метки дестиллированной водой, тщательно перемешивали и наполняли ампулы емкостью 3—4 мл. Ампулы помещали в термостат, нагретый до 95°, и через 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 мин. после начала окисления вынимали по одной ампуле, разбивали в стаканчике, отбирали 2 мл в коническую колбочку и титровали избыток щелочи 0,02*N* HCl с метиловым красным. Одновременно ставили холостой опыт (без окисляемого вещества). По разности объемов 0,02 *N* HCl, пошедшей на титрование 2 мл в холостом и рабочем опытах, находили количество муравьиной кислоты по формуле (4).

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в изученных условиях α-метилгалактуронид проявляет бóльшую способность к окислению, чем α-метилглюкозид.

2. Показано, что различие в реакционноспособности указанных моделей, а следовательно, и элементарных структурных единиц соответствующих полимеров, обусловлено различным пространственным расположением заместителя, связанного с четвертым углеродным атомом пиранового цикла.

Институт леса
Академии наук СССР

Поступило
7.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Голова, В. И. Иванов и Н. С. Маят, ДАН **86**, № 6, 1113 (1952).
2. E. L. Jackson, C. S. Hudson, J. Am. Soc., 59, 994, (1937); 61, 959 (1939); T. G. Halsall, E. L. Hirst, J. N. Jones, J. Chem. Soc., **1947**, 427.
3. K. Th. Küchlin, Rec. trav. chim. 51, 899 (1932).
В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева и З. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, № 2, 374.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ и Э. С. ШАПИРО

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛИЗОПРОПИЛОВОГО И ВИНИЛЦИКЛОГЕКСИЛОВОГО ЭФИРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ 2,2′-АЗОБИСНИТРИЛА ИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Известно, что простые виниловые эфиры легко полимеризуются под влиянием ионных катализаторов кислого характера [1]. В недавнее время одним из нас с сотрудниками показано, что простые виниловые эфиры способны к реакциям присоединения полимеризации также по радикальному механизму. Была изучена полимеризация винилэтилового, винилбутилового [2] и винилфенилового [3] эфиров в присутствии 2,2′-азобиснитрила изомасляной килоты. В более ранней работе [4] по присоединению сероводорода к винилалкиловым эфирам было установлено, что эфиры с разветвленными и циклическими радикалами более склонны к реакциям, протекающим по ионному механизму, и более чувствительны к фэкторам, ингибирующим свободно-радикальную реакцию.

В этой связи представлялось интересным исследовать реакцию полимеризации в присутствии 2,2′-азобиснитрила изомасляной кислоты на примере винилизопропилового и винилциклогексилового эфиров. Инициирование азонитрилом происходит за счет распада его на радикалы [5]:

$$(CH_3)_2C(CN)-N=N-C(CN)(CH_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\,(CH_3)_2C(CN)- \; + \; N_2$$

(I)

Образующийся радикал (I) взаимодействует с двойной связью виниловых эфиров и дает начало полимеризации:

$$(CH_3)_2C(CN)- + nCH_2=CHOR \rightarrow (CH_3)_2C(CN)-[CH_2-CH(OR)]_{n-1}-CH_2-CH(OR)-$$

Обрыв растущей цепи происходит либо за счет отщепления атома водорода, либо за счет ацетализации.

Полимеризация винилциклогексилового и винилизопропилового эфиров проводилась нами в ампулах при температурях 40; 60; 80° с количеством инициатора от 0,1 до 5%. Основные результаты, полученные при исследовании, представлены в табл. 1.

С целью очистки полимеров была предпринята попытка переосадить их из растворов. Однако на примере поливинилизопропилового

Таблица 1

Полимеризация винилизопропилового и винилциклогексилового эфиров в присутствии 2,2′-азобиснитрила изомасляной кислоты (130 час.)

Номер опыта	Эфир	Колич. азонитрила в %	Температура в °C	Выход полимера в %: непереосажд.	Выход полимера в %: переосажд.	Характеристика переосажд. полимера: мол. вес.	содерж. N в %	т. пл. в °C
1	C_6H_{11}	0	60	0,1	—	—	—	—
2	То же	0,1	60	13,9	10,1	1374 1440	Следы	47—48
3	» »	1	60	29,4	22,0	1299 1289	Следы	47—48
4	» »	1	40	12,6	—	—	—	—
5	» »	1	80	25,5	—	—	—	—
6	» »	3	60	49,0	40,0	1163	0,675 0,635	47—49
7	» »	5	60	52,3	44,0	1124 1072	0,957 0,956	47—48
8	i-C_3H_7	0,1	60	4	—	Переосадить не удалось		
9	То же	1	60	11,4	—			
10	» »	1	40	12,6	—			
11	» »	1	80	9,2	—			

эфира не удалось произвести переосаждение, так как продукт легко растворим почти во всех органических растворителях (табл. 2); осадителем в данном случае являлась вода, которая одновременно осаждает и взятый в реакцию инициатор.

Поэтому полимеры винилизопропилового эфира, представлявшие собой липкие вязкие жидкости, не были очищены и дальнейшей характери-

Таблица 2

Растворимость полученных полимеров

Название полимера	Вода	Метанол	Этанол	Бутанол	Метиленхлорид	Четыреххлористый	Бензол	Диэтиловый эфир	Петролейный эфир
Поливинилизопропиловый эфир	—	+	+	+	+	+	+	+	+
Поливинилциклогексиловый эфир	—	—	—	+	+	+	+	+	+

стике не подвергались. Что касается поливинилциклогексилового эфира, то он, как и большинство поливинилалкиловых эфиров, растворим в бензоле, диэтиловом эфире и не растворим в низших спиртах. На этом основании проведена его очистка путем переосаждения спиртом из эфирного раствора. В результате были получены прозрачные слегка окрашенные твердые полимеры, легко истирающиеся в тонкий порошок. Хотя полученные полимеры винилциклогексилового эфира и являлись твердыми, они обладали сравнительно низким молекулярным весом и уже при температуре 47—50° переходили в жидкое состояние.

Из рассмотрения табл. 1 видно, что в равных условиях винилциклогексиловый эфир полимеризуется значительно активнее, чем винилизопропиловый. Влияние температуры также более резко сказывается на полимеризации винилциклогексилового эфира: уже при 40° наблюдается незначительный выход обоих полимеров, с ростом температуры выход поливинилциклогексилового эфира заметно растет, количество же поливинилизопропилового эфира существенно не изменяется. Общим как для того, так и для другого эфира является рост выхода полимера с увеличением концентрации инициатора.

Весьма интересно сопоставить реакционную способность винилциклогексилового и винилфенилового эфира (см. табл. 1 и 3)

Таблица 3

Полимеризация винилфенилового эфира в присутствии 2,2′-азобиснитрила изомасляной кислоты *

Номер опыта	Колич. инициатора в %	Температура в °C	Время в час.	Выход полимера в %	Мол. вес.	Содерж. N в %	Формула полимера
1	1	60	280	7,2	787	2,5	$(C_8H_8O)_5C_8H_{12}N_2$
2	4	60	100	14,0	805	1,8	$(C_8H_8O)_6C_8H_{12}N_2$

* Данные М. Ф. Шостаковского и А. В. Богдановой [3].

Из приведенных данных следует, что под влиянием 2,2′-азобиснитрила изомасляной кислоты винилциклогексиловый эфир полимеризуется активнее, чем винилфениловый. В последнем случае авторы [3] пришли к выводу, что азонитрил не только активирует полимеризацию эфира, но обрывает ее, так что на 5—6 молекул винилфенилового эфира в полимере приходится 2 остатка азонитрила [радикал (I)]:

$$(CH_3)_2C(CN)-N=N-C(CN)(CH_3)_2 + nCH_2=CHOC_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2C(CN)-[CH_2-CHOC_6H_5]_n-C(CN)(CH_3)_2$$

где $n = 5;\ 6$.

В случае винилциклогексилового эфира такого явления не наблюдается. Содержание азота в полимере (см. табл. 1) весьма мало; с увеличением концентрации инициатора содержание азота несколько увеличивается, оставаясь все же недостаточным, чтобы при существующей точности анализа сделать определенные выводы. Следовательно, характер процесса полимеризации и обрыва цепи для винилциклогексилового эфира несколько отличен от таковых для винилфенилового, что объясняется главным образом отсутствием двойных связей в цикле.

Сопоставляя процессы полимеризации винилизопропилового и винилциклогексилового эфиров, протекающих по свободно-радикальному (в присутствии азонитрила) и по ионному (в присутствии $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) механизмам, следует отметить, что при свободно-радикальной полимеризации выход и молекулярный вес полимеров ниже, чем при полимеризации ионной. В последнем случае для поливинилизопропилового эфира выход ~60%, мол. вес 4500, для винилциклогексилового — выход ~95%, мол. вес 1500 [6]; при этом оба полимера представляют собой вязкие жидкие вещества. В то же время, как отмечалось, при полимеризации винилциклогексилового эфира под влиянием азонитрила образуются твердые хрупкие полимеры, хотя молекулярный вес их не превышал 1300. Эта особенность, очевидно, связана, с одной стороны, с природой исходного мономера, с другой,— с характером инициирования процесса полимеризации. Из сказанного следует, что простые виниловые эфиры, полимеризуясь под влиянием 2,2′-азобиснитрила изомасляной кислоты по свободно-радикальному механизму, образуют полимеры сравнительно низкого молекулярного веса, причем выход и свойства полимеров зависят от строения взятых простых виниловых эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы применялись следующие исходные вещества: 1) Винилизопропиловый эфир — промышленный продукт, очищенный по методике лаборатории виниловых соединений, обладал следующими константами: т. кип. 55—56°; n_D^{20} 1,3860. 2) Винилциклогексиловый эфир получен винилированием циклогексанола в автоклаве по методу Фаворского и Шостаковского: т. кип. 42° (11 мм), n_D^{20} 1,5180 [7]. 3) 2,2′-Азобиснитрил изомасляной кислоты перекристаллизовывался из метанола.

Навески катализатора и исследуемого эфира (20—30 г) вносились в ампулу, запаивались и подвергались нагреванию в термостате в течение необходимого отрезка времени. По окончании опыта ампулы охлаждались, вскрывались и их содержимое подвергалось вакуумной разгонке с целью удаления мономера. Для винилциклогексилового эфира эвакуирование проводилось при остаточном давлении 5—6 мм до достижения постоянного веса полимерного остатка (температура бани при этом не превышала температуру, при которой проводился опыт). Продукт полимеризации винилизопропилового эфира сначала эвакуировался при остаточном давлении 30—40 мм для удаления основной массы мономера, а затем полимерный остаток сушился до постоянного веса в вакууме 5—6 мм. Полученные основные результаты сведены в табл. 1. Полимеры 2, 3, 6, 7 подвергались переосаждению. С этой целью они растворялись в серном эфире (15 г полимера на 10 мл эфира) и осаждались этиловым спиртом (150 мл спирта на 10 мл эфира). Выделившийся полимер отделялся, промывался дважды спиртом и сушился до постоянного веса в вакууме при 60°.

ВЫВОДЫ

1. Изучена свободно-радикальная полимеризация винилциклогексилового и винилизопропилового эфиров под влиянием 2,2′-азобиснитрила изомасляной кислоты.

2. Показано, что выход и молекулярный вес полимеров зависят от условий полимеризации и строения эфира.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
2. М. Ф. Шостаковский, Проблемы механизма органических реакций, Академиздат УССР, Киев, 1954, стр. 160.
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 5, 911.
4. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 2, 303.
5. C. G. Overberger, M. T. O'Shaughnessy a. H. Shalit, J. Am. Soc. 71, 2661 (1949).
6. М. Ф. Шостаковский, Б. И. Михантьев, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 6, 1056.
7. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, Я. Л. Раскин, Л. Е. Остроумова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 3, 471.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 6

В. В. КОРШАК и Г. С. КОЛЕСНИКОВ

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 83. СИНТЕЗ ПОЛИЦИКЛОАЛКИЛЕНАЛКИЛОВ

До настоящего времени не известны высокомолекулярные соединения, линейная молекула которых состояла бы из чередующихся остатков парафина и циклопарафина общего типа $C_nH_{2n-2}C_mH_{2m}$, например,

$$-CH\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix}CH-CH_2CH_2-$$

Получены лишь такие высокомлекулярные карбоцепные соединения,в которых остаток циклогексана не входит в цепь полимера, а образует боковые ответвления. К числу таких полимеров относятся полимеры винилциклогексана, полученные гидрированием полистирола [1, 2].

Получение высокомолекулярных соединений, содержащих в цепи остатки циклопарафинов и парафинов, может быть осуществлено несколькими методами, но все они весьма сложны и многостадийны. Этим, повидимому, объясняется то, что до настоящего времени не делалось попыток синтеза таких соединений. Однако высокомолекулярные соединения такого типа могут быть получены в одну стадию гидрированием соответствующих полиариленалкилов. До сих пор этот путь синтеза нового класса высокомолекулярных соединений — полициклоалкиленалкилов — никем не был предложен, и поэтому нами была предприянята попытка осуществления этого метода синтеза полициклоалкиленалкилов.

Для выяснения того, что полиариленалкилы, так же как и другие ароматические углеводороды, способны гидрироваться в присутствии структурного никелевого катализатора (никеля Ренея), не претерпевая деструкции, мы провели серию опытов по гидрированию различных полиариленалкилов, полученных поликонденсацией дигалоидалканов с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия и переарилированием диарилалканов [3, 4].

Гидрирование полиариленалкилов проводили в циклогексане и в смесях циклогексана с бензолом. Было установлено также, что гидрирование можно проводить и в отсутствие растворителя. Катализатор готовили выщелачиванием сплава никеля с алюминием [5] и хранили в банках под спиртом. Для гидрирования брали определенный объем шлама, состоящего из катализатора и спирта. Гидрированию подвергнуты полифениленметил $(CH_2C_6H_4)_n$, полифениленэтил $(CH_2CH_2C_6H_4)_n$, $(CH_2CH_2C_6H_3(CH_3))_n$, поли(дифенилен)этил $(CH_2CH_2C_6H_4C_6H_4)_n$, политолуиленэтил полинафтиленэтил $(CH_2CH_2C_{10}H_6)_n$ и политетралиленэтил $(CH_2CH_2C_{10}H_{10})_n$. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что полиариленалкилы, как правило, гидрируются в присутствии никеля Ренея, причем в некоторых случаях гидрирование

является практически исчерпывающим (опыты 2, 3) или близким к нему. Причинами неполного гидрирования могут быть как присутствие примесей в полиариленалкилах, так и несоответствие принятых условий гидрирования оптимальным условиям этого процесса.

Таблица 1

Гидрирование полиариленалкилов

№ опыта	Полиариленалкил	Мол. вес	Продукт гидрирования: выход в % от теорет.	Продукт гидрирования: мол. вес	Содержание в %: найдено C	найдено H	вычислено для полициклогексиленалкила C	вычислено H
1	Полифениленметил	1420	93,4	1620	88,27 88,35	11,27 11,27	87,43	12,57
2	Полифениленэтил	2560	87,8	2890	87,19 87,40	12,82 12,94	87,19	12,81
3	Политолуиленэтил	3120	93,2	3300	87,45 87,30	12,32 12,60	87,02	12,98
4	Полидифениленэтил	3540	88,1	3500	88,55 88,42	11,67 11,50	87,42	12,58
5	Политетралиленэтил	2940	82,7	2900	88,66 88,55	11,45 11,45	87,79	12,21
6	Полинафтиленэтил	2460	64,4	2540	89,77 90,08	9,88 9,89	87,79	12,21

Гидрирование полифениленэтила может быть изображено схемой

$$(CH_2CH_2C_6H_4)_n + 3nH_2 \xrightarrow{Ni} (CH_2CH_2C_6H_{10})_n.$$

Гидрирование других полиариленалкилов протекает аналогичным образом.

Продукты, образующиеся в результате гидрирования полиариленалкилов, являются высокомолекулярными соединениями и сохраняют первоначальный внешний вид, за исключением окраски. Окраска продуктов гидрирования полиариленалкилов значительно слабее окраски исходных полиариленалкилов и, в случае исчерпывающего гидрирования (или близкого к нему), получаются продукты, имеющие светложелтую или даже слабожелтую окраску.

Интересно отметить, что ослабление окраски полиариленалкилов в результате гидрирования происходит быстрее, чем возрастает степень гидрирования. Мы попытались количественно оценить изменение окраски полиариленалкилов в результате гидрирования, для чего сравнивали окраску бензольных растворов некоторых полиариленалкилов до и после гидрирования. Сравнение окраски производилось при помощи колориметра Дюбоска.

Если бы изменение интенсивности окраски полиариленалкилов в результате гидрирования было прямо пропорционально степени гидрирования ароматических циклов, то должно было бы соблюдаться равенство:

$$c_1 \cdot h_1 = c_2 \cdot h_2 \cdot A,$$

где c_1 — концентрация раствора исходного полиариленалкила, осново-моли в л, h — толщина слоя раствора исходного полиариленалкила в мм, c_2 — концентрация раствора гидрированного полиариленалкила, осново-моли в л, h_2 — толщина слоя раствора гидрированного полиариленалкила в мм, A — коэффициент, показывающий долю негидрирован-

ных ароматических циклов от содержания ароматических циклов в исходном полиариленалкиле. Коэффициент A равен

$$A = \frac{\Delta H_{\text{т}} - \Delta H_{\text{вст}}}{\Delta H_{\text{т}}},$$

где $\Delta H_{\text{т}}$ — изменение содержания водорода в основном звене полиариленалкила при исчерпывающем гидрировании в %, $\Delta H_{\text{вст}}$—наблюдающееся изменение содержания водорода в основном звене при гидрировании полиариленалкила в %.

Так как изменение молекулярного веса основного звена полиариленалкила в результате гидрирования, особенно частичного, невелико,то c_1 и c_2 могут быть выражены для одного и того же полиариленалкила в г/л. В табл. 2 приведены значения

$$c_1 \cdot h_1; \; c_2 \cdot h_2 \cdot A \text{ и } \frac{c_2 \cdot h_2 \cdot A}{c_1 \cdot h_1},$$

вычисленные на основании колориметрических измерений. Из табл. 2 видно, что равенства $c_1 \cdot h_1 = c_2 \cdot h_2 \cdot A$ ни в одном случае не наблюдается, что указывает на отсутствие прямой пропорциональности между интенсив-

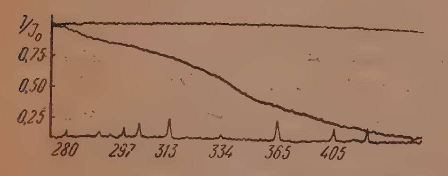
Таблица 2

Изменение окраски полиариленалкилов в результате гидрирования *

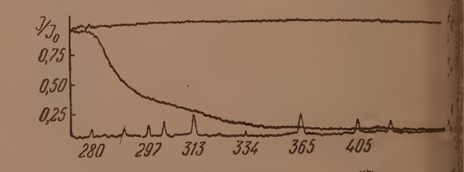
Полиариленалкил	A	$c_1 \cdot h_1$	$c_2 \cdot h_2 \cdot A$	$\frac{c_2 \cdot h_2 \cdot A}{c_1 \cdot h_1}$
Полифениленметил	0,28	7,0	114,4	16,3
Полифениленэтил	0,50	11,5	21,3	1,85
Политолуиленэтил	0,79	17,3	289,3	16,7
Полидифениленэтил	0,17	4,1	87,4	21,3
Полинафтиленэтил	0,43	1,9	283,4	149,2

* Для измерения были взяты продукты неполного гидрирования полиариленалкилов.

ностью окраски и степенью гидрирования ароматических циклов. Мы полагаем, что полученные результаты могут быть объяснены следующим



Фиг. 1. Спектр поглощения полифениленэтила

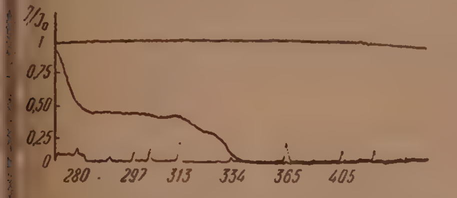


Фиг. 2. Спектр поглощения полициклогексиленэтила

образом. Известно, что при переходе от ароматических соединений к циклопарафинам, которые могут быть получены из этих ароматических соединений гидрированием, наблюдается сдвиг спектра поглощения в сторону более коротких длин волн. Можно было ожидать, что превращение фениленовых групп в циклогексиленовые будет также сдвигать спектр поглощения в область меньших длин волн.

Сравнение спектров поглощения исходного полифениленэтила и продукта его гидрирования (полициклогексиленэтила) (фиг. 1 и 2) показы-

вает, что в результате гидрирования полифениленэтила спектр поглощения сильно сдвигается в сторону ультрафиолетовой области спектра *. Таким образом, замена фениленовых групп циклогексиленовыми приводит к изменению спектра поглощения полимера. Повидимому, окраска полифениленэтила и других полиариленалкилов является следствием накопления большого числа фениленовых групп в цепи полимера. Это предположение в известной степени подтверждается сравнением спектров поглощения дифенилэтана и бис(β-фенилэтил)бензола (фиг. 3 и 4); эти соединения были получены нами при поликонденсации дихлорэтана с бензолом в присутствии хлористого алюминия [3, 6]. Из фиг. 4 видно, что замена водорода фенильного радикала β-фенилэтильным радикалом вызывает заметный сдвиг спектра поглощения в сторону более близкой ультрафиолетовой части спектра.



Фиг. 3. Спектр поглощения 1,2-дифенилэтана

Фиг. 4. Спектр поглощения бис(β-фенилэтил)бензола

Вероятно, изменение окраски, связанное с изменением природы части молекулы полиариленалкила (при неполном гидрировании), может быть связано со степенью гидрирования более сложной зависимостью, чем прямая пропорциональность. Гидрирование отдельных фениленовых групп внутри молекулы полиариленалкила может привести к тому, что цепь полиариленалкила будет разделена циклогексиленовыми группами или цепями из таких групп на короткие полиариленалкиловые цепочки; этим самым взаимное влияние фениленовых групп внутри цепи, приводящее к появлению окраски, будет ослаблено или даже сведено на-нет.

$$\cdots C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2C_6H_{10}CH_2CH_2\cdots C_6H_4CH_2CH_2C_6H_{10}CH_2CH_2\ldots$$

Известно, что низшие члены этого полимергомологического ряда совсем не окрашены или окрашены очень слабо (дифенилметан, дифенилэтан, бис(β-фенилэтил)бензол и др.), и деление молекулы полиариленалкила на короткие звенья будет, повидимому, приводить к значительному ослаблению окраски, так как такую молекулу нерегулярного строения можно рассматривать как сумму отдельных коротких молекул (только с точки зрения окраски).

Дегидрирование селеном продукта гидрирования полифениленэтила привело к получению исходного полифениленэтила, который при окислении дал терефталевую кислоту; последняя была идентифицирована в виде диметилового эфира.

$$\cdots C_6H_{10}CH_2CH_2C_6H_{10}CH_2CH_2C_6H_{10}CH_2CH_2\cdots + nSe \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \cdots C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2\cdots + nH_2Se$$

* Спектры поглощения, приведенные в настоящей статье, сняты И. А. Палициной, которой мы выражаем искреннюю признательность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Гидрирование полиариленалкилов проводят во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали емкостью 2 л и обогреваемом электрической печью. Полиариленалкил, подлежащий гидрированию, растворяют в циклогексане или смеси циклогексана с бензолом, раствор заливают в автоклав, прибавляют структурный никелевый катализатор (в виде шлама, состоящего из катализатора и спирта), закрывают автоклав, вводят водород из баллона и нагревают при 180° в течение 4—5 час. Если после охлаждения автоклава давление в нем сильно отличается от начального, то в автоклав вводят новую порцию водорода и гидрирование продолжают. По окончании гидрирования автоклав охлаждают, раствор продукта гидрирования фильтруют, отгоняют от фильтрата циклогексан, остаток нагревают до 300° и выдерживают при 300° и остаточном давлении 4—5 мм в течение 15—20 мин. Молекулярные веса полиариленалкилов и полициклогексиленалкилов определялись вискозиметрически. Полученные результаты приведены в табл. 1.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что гидрирование полиариленалкилов в присутствии структурного никелевого катализатора приводит к образованию полициклоалкиленалкилов — полимеров нового типа, содержащих в цепи остатки циклопарафинов и парафинов.

2. Установлено, что гидрирование полиариленалкилов сопровождается значительным ослаблением окраски.

3. Высказаны предположения о причинах окраски полиариленалкилов и причинах ослабления ее в результате гидрирования полиариленалкилов.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 12.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, E. Geiger, E. Huber, Ber. 62, 263 (1929).
2. H. Staudinger, V. Wiedersheim, Ber. 62, 2406 (1929).
3. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова, ДАН 56, 169 (1947).
4. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Сб. «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 44.
5. Синтезы органических препаратов, ИИЛ, М., 1952, сб. 3, стр. 338.
6. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР ОХН 1951, № 5, 596.

* Выполнена при участии Ю. И. Чижевского.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК и Т. А. СОБОЛЕВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 84. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА С ТОЛУОЛОМ

Ранее двумя из нас и Федоровой [1] было показано, что при поликонденсации хлорбензола с 1,2-дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия трехмерные продукты образуются при значительно меньшем избытке ароматического углеводорода, чем при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом, и что, следовательно, введение одного заместителя в бензол затрудняет образование трехмерных продуктов при поликонденсации. В развитие этого исследования нами была изучена поликонденсация 1,2-дихлорэтана с толуолом; толуол, так же как и хлорбензол, является монозамещенным производным бензола. Величина заместителя в случае толуола несколько больше, чем в случае хлорбензола (радиусы этих заместителей равны 1,09 и 0,99 Å, соответственно) [2]; кроме того, метильная группа, в отличие от атома хлора, при алкилировании в присутствии хлористого алюминия ориентирует второй заместитель в метаположение.

Нами была проведена серия опытов по поликонденсации 1,2-дихлорэтана с толуолом в присутствии хлористого алюминия. В этих опытах концентрация катализатора, температура и продолжительность реакции были постоянными, а соотношение «толуол : дихлорэтан» изменялось, причем количество толуола оставалось постоянным. Концентрация катализатора составляла 3 мол. % от толуола. Методика проведения опытов была такая же, как и в случае бензола [3] и хлорбензола [1]. При отделении низкомолекулярных продуктов реакции перегонкой под вакуумом отбирались фракция с т. кип. до 200° (3 мм), состоящая в основном из дитолилэтана, и фракция с т. кип. 200—250° (3 мм), состоящая главным образом из бис-(β-толилэтил)толуола. Остаток (политолуиленэтил) никакой дополнительной обработке не подвергался. Образование указанных выше продуктов может быть изображено схемой:

$$2C_6H_5CH_3 + ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} CH_3C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CH_3 + 2HCl;$$

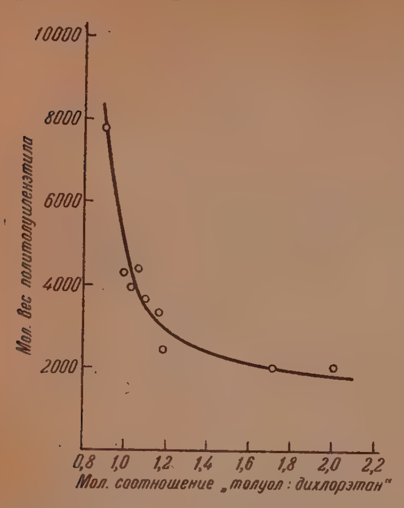
$$CH_3C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CH_3 + ClCH_2CH_2Cl + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{AlCl_3}$$
$$\rightarrow CH_3C_6H_4CH_2CH_2C_6H_3(CH_3)CH_2CH_2C_6H_4CH_3;$$

$$(n+1)C_6H_5CH_3 + nClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} CH_3C_6H_4[CH_2CH_2C_6H_3(CH_3)]_nH + 2nHCl.$$

Результаты опытов по поликонденсации дихлорэтана с толуолом показаны в таблице и на фигуре (см. стр. 1096).

Из таблицы и фигуры видно, что с уменьшением избытка толуола молекулярный вес продуктов поликонденсации возрастает и достигает максимума при небольшом избытке дихлорэтана. Образование трехмерных продуктов поликонденсации не имеет места даже при эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ и трехмер образуется только при избытке дихлорэтана. При сравнении условий образования трехмера при

поликонденсации дихлорэтана с бензолом [3,4] и толуолом видно, что при прочих равных условиях (концентрация катализатора, продолжительность и температура реакции) образование трехмера в случае толуола затруднено. Это может быть следствием пространственных затруднений, возникающих в результате того, что в политолуиленэтиле бензольные ядра содержат три заместителя в отличие от полифениленэтила, в котором бензольные ядра содержат два заместителя. Интересно отметить, что в случае толуола образование трехмерных продуктов даже более затруднено, чем в случае хлорбензола, хотя оба углеводорода являются монозамещенными производными бензола и потенциальная функциональность их одинакова. Причина этого может крыться как в величине заместителя, так и во взаимном положении всех трех заместителей в основном звене продуктов поликонденсации. Величина заместителей вряд ли является основной причиной более затрудненного образования трехмера в случае толуола, так как метильная группа немногим больше по объему, чем атом хлора. Основной причиной более затрудненного образования трехмера в случае толуола является, повидимому, строение политолуиленэтила.



Зависимость молекулярного веса политолуиленэтила от соотношения исходных веществ

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с толуолом

Молярное соотношение «толуол : дихлорэтан»	Получено в % от теорет.			Удельная вязкость 3%-ного р-ра политолуиленэтила в бензоле	Молекулярный вес политолуиленэтила
	дитолилэтана	бис-(β-толилэтил) толуола	политолуиленэтила		
2,02	20,4	17,7	24,7	0,090	1970
1,71	14,1	11,9	55,2	0,091	1990
1,18	3,4	6,3	50,3	0,112	2440
1,16	3,1	3,7	47,6	0,152	3320
1,10	2,8	2,2	48,2	0,163	3570
1,06	3,3	3,7	45,8	0,205	4480
1,025	3,5	6,3	44,1	0,180	3940
1,00	3,8	4,6	41,1	0,196	4280
0,905	4,5*	3,9*	43,2**	0,360***	7870***

* Выход по толуолу.

** По толуолу; из них 29,1% растворимого продукта и 14,1% нерастворимого.

*** Растворимого продукта.

В случае поли(хлорфенилен)этила основное звено имеет строение

$$Cl-C_6H_3(-)-CH_2CH_2-$$

и четвертый заместитель может вступить (что необходимо для образования разветвленных и трехмерных продуктов поликонденсации) в ортоположе-

ние к атому хлора. Вступление четвертого заместителя в указанное положение облегчается тем, что атом хлора ориентирует замещение в ортоположение, а алифатические мостики — CH_2CH_2 — ориентируют замещение в метаположение, совпадающее с ортоположением относительно атома хлора. Политолуиленэтил имеет, повидимому, строение, отличающееся от строения поли(хлорфенилен)этила.

Для выяснения строения продуктов поликонденсации дихлорэтана с толуолом нами было проведено деструктивное окисление дитолилэтана, бис-(β-толилэтил)толуола и политолуиленэтила разбавленной азотной кислотой под давлением. Дитолилэтан был перед окислением повторно перегнан и была отобрана фракция с т. кип. 139—140° (6 мм). В результате окисления дитолилэтана была получена изофталевая и терефталевая кислоты, идентифицированные по температуре плавления их диметиловых эфиров. Полученный нами диметиловый эфир изофталевой кислоты плавился при 64—66°, а терефталевой — при 137—139°. По литературным данным, диметиловый эфир изофталевой кислоты плавится при 66—67° [5], а терефталевой — при 140° [6]. Эквивалент нейтрализации изофталевой кислоты был найден равным 81,2 и 82,3; вычисленный эквивалент нейтрализации равен 83,06. Полученный нами диметиловый эфир терефталевой кислоты не показал депрессии температуры плавления при смешивании с чистым диметиловым эфиром терефталевой кислоты. Повидимому, дитолилэтан является смесью *m*- и *p*-изомеров; не исключена возможность наличия в этой смеси 3,4′-диметилдибензила, образование которого предполагалось Фриделем и Крафтсом при взаимодействии толуола с 1,2-дибромэтаном [7]. Результаты анализа дитолилэтана хорошо согласуются с вычисленными величинами.

Найдено %: C 91,38; 91,15; H 8,69; 8,58
$C_{16}H_{18}$. Вычислено %: C 91,37; H 8,63

Бис-(β-толилэтил)толуол был перед окислением повторно перегнан и была отобрана фракция с т. кип. 230—245° (3 мм). Результаты анализа этой фракции хорошо согласуются с вычисленными величинами.

Найдено %: C 91,07; 91,11; H 8,84; 8,78
$C_{25}H_{28}$. Вычислено %: C 91,41; H 8,59

Окисление бис-(β-толилэтил)толуола и политолуиленэтила разбавленной азотной кислотой при 220° под давлением привело к получению смеси изофталевой и терефталевой кислот; выделить бензолтрикарбоновую кислоту ни в одном случае не удалось. Это может быть объяснено как декарбоксилированием образующейся бензолтрикарбоновой кислоты в условиях реакции, так и окислением бензолтрикарбоновой кислоты с разрывом ароматического цикла. Окислением политолуиленэтила разбавленной азотной кислотой (уд. вес 1,1) при 180° под давлением была получена тримезиновая кислота, наряду с изофталевой и терефталевой кислотами. Тримезиновая кислота была идентифицирована через ее триметиловый эфир, который плавился при 141—142°. По литературным данным, триметиловый эфир тримезиновой кислоты плавится при 144° [8]. Смешанная проба полученного нами эфира с диметиловым эфиром терефталевой кислоты показала значительную депрессию температуры плавления. Результаты анализа триметилового эфира тримезиновой кислоты хорошо согласуются с вычисленными величинами.

Найдено %: C 57,35; 57,59; H 4,68; 4,60
$C_{12}H_{12}O_6$. Вычислено %: C 57,14; H 4,80

Образование тримезиновой, изофталевой и терефталевой кислот при окислении политолуиленэтила указывает на то, что политолуиленэтил со-

держит в своем составе звенья, в которых алифатические заместители находятся друг к другу в мета- или параположениях. Такими звеньями могут быть

CH_2CH_2, CH_3 (I); CH_3, CH_2CH_2— (II); CH_2CH_2—, CH_2CH_2—, CH_3 (III)

CH_2CH_2—, CH_3, CH_2CH_2— (IV); CH_3, CH_2CH_2—, CH_2CH_2— (V)

Группы (I) и (II) могут существовать только в виде концевых и их окисление приведет к образованию изофталевой и терефталевой кислот. Окисление звеньев (III) приведет к образованию тримезиновой кислоты, но за счет ее частичного декарбоксилирования может также образоваться изофталевая кислота. Окисление звеньев (IV) и (V) должно было бы дать тримеллитовую кислоту, которую нам, однако, выделить не удалось; если она и образуется, то в весьма незначительных количествах. Повидимому, доля звеньев (IV) и (V) в цепи политолуиленэтила невелика, но присутствие их вполне возможно, так как они образуются в результате взаимодействия *p*-толилэтана с дихлорэтаном и толуолом. Основным типом звена является, повидимому, (III), и, таким образом, политолуиленэтил отличается по своему строению от поли(хлорфенилен)этила. В политолуиленэтиле атомы водорода, способные к замещению при действии дихлорэтана в присутствии хлористого алюминия, экранируются соседними алкильными группами; ориентирующее влияние алкильных групп также не способствует дальнейшему взаимодействию политолуиленэтила с дихлорэтаном и только при избытке дихлорэтана в реакционной смеси становится возможным образование разветвленных и трехмерных продуктов поликонденсации. Таким образом, причиной более затрудненного образования трехмера при поликонденсации дихлорэтана с толуолом в присутствии хлористого алюминия является расположение заместителей в политолуиленэтиле преимущественно в метаположении друг к другу, что создает пространственные препятствия к дальнейшему замещению.

ВЫВОДЫ

1. Изучена поликонденсация дихлорэтана с толуолом, приводящая к образованию политолуиленэтила; низкомолекулярными продуктами этой реакции являются дитолилэтан и бис-(β-толилэтил)толуол.

2. Установлено строение продуктов поликонденсации дихлорэтана с толуолом.

3. Показано, что причиной более затрудненного образования трехмерных продуктов при поликонденсации дихлорэтана с толуолом по сравнению с аналогичной реакцией с хлорбензолом являются пространственные препятствия, возникающие вследствие расположения заместителей преимущественно в метаположении друг к другу.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 2, 353.
2. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Гостехиздат, М., 1946, стр. 228.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 596.
4. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова, ДАН, 56, 169 (1947).
5. O. Stark, O. Garben, Ber. 46, 663 (1913).
6. В. Хиккинботтом, Реакции органических соединений, ОНТИ, 1939, стр. 280.
7. C. Friedel, J. M. Grafts, Bull. Soc. chim. 35, 52 (1881).
8. Словарь органических соединений, ИИЛ, М., 1959 г., 3, стр. 847.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

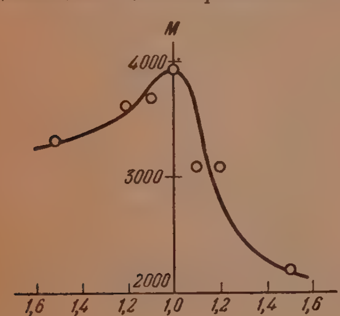
Г. С. КОЛЕСНИКОВ и В. В. КОРШАК*

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 85. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА С *о*-ДИХЛОРБЕНЗОЛОМ

Ранее при изучении поликонденсации 1,2-дихлорэтана с монозамещенными производными бензола (хлорбензол, толуол) было показано, что введение даже одного заместителя в бензольное ядро сильно затрудняет образование разветвленных и трехмерных продуктов поликонденсации [1,2]. На основании этого можно было предполагать, что при введении двух заместителей в бензольное ядро образование разветвленных и трехмерных продуктов еще более затруднится или даже может вообще не иметь места.

Для выяснения влияния положения заместителей в дизамещенных производных бензола на течение поликонденсации с 1,2-дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия нами было предпринято изучение поликонденсации *о*-дихлорбензола с 1,2-дихлорэтаном. Для выяснения влияния соотношения реагирующих веществ была проведена серия опытов, в которых количества *о*-дихлорбензола и хлористого алюминия, продолжительность и температура реакции оставались постоянными, и количество дихлорэтана изменялось в широких пределах; опыты проводились как при избытке *о*-дихлорбензола, так и при избытке дихлорэтана. Концентрация катализатора во всех опытах составляла 6,0 мол. % от *о*-дихлорбензола. Методика проведения опытов была такая же, как и ранее [1—3]. При отгонке низкомолекулярных продуктов реакции под вакуумом собирали фракцию, кипящую до 230° (5—6 мм); эта фракция была принята нами за тетрахлордифенилэтан. Продукт поликонденсации [поли(дихлорфенилен)этил] очищали переосаждением шестикратным объемом метилового спирта из 4%-ного бензольного раствора. Молекулярный вес поли(дихлорфенилен)этила определяли вискозиметрически. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на фигуре.



M — молекулярный вес поли: (дихлорфенилен)этила. Слева — молярное соотношение «дихлорэтан : *о*-дихлорбензол». Справа — молярное соотношение *о*-дихлорбензол : дихлорэтан

Из табл. 1 и фигуры видно, что поликонденсация 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом имеет место при избытке любого из реагирующих веществ, причем нерастворимых трехмерных продуктов не образуется даже при значительном избытке дихлорэтана. Таким образом, введение двух заместителей в бензольное ядро приводит к тому, что при невысоких концентрациях катализатора (до 6 мол. %) из четырех атомов водорода, присутствующих в *о*-дихлорбензоле, оказываются способными к замеще-

* Экспериментальная часть выполнена при участии З. Крайневой.

нию только два и потенциально четырехфункциональный *о*-дихлорбензол ведет себя как соединение бифункциональное. Поскольку реакция поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом при данной концентрации катализатора является реакцией поликонденсации двух бифункциональных соединений, то в соответствии с теорией процесса линейной поликонденсации [4] продукты наибольшего молекулярного веса должны получаться при эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ. Из табл. 1 и фигуры видно, что, действительно, продукты максимального молекулярного веса образуются при соотношении *о*-дихлорбензол : дихлорэтан, равном 1,0; выход высокомолекулярных продуктов реакции при этом соотношении также является наибольшим.

Таблица 1

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом

Молярное соотношение	Получено в % от теорет.		Молекулярный вес поли-(дихлорфенилен)этила	
	симм. тетрахлордифенилэтана	поли(дихлорфенилен)этила	непереосажденного	переосажденного
о-Дихлорбензол: дихлорэтан				
1,50	8,6	59,0	2200	2190
1,20	4,9	66,0	3060	3100
1,10	4,0	60,1	3150	3110
1,00	3,5	68,3	3500	3920
Дихлорэтан: *о*-дихлорбензол				
1,11	6,0*	40,2*	3550	3720
1,22	5,3*	37,4*	3420	3640
1,52	8,7*	38,6*	3200	3340

* Выход по *о*-дихлорбензолу

Высокомолекулярные продукты поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом являются твердыми веществами. Очистка поли(дихлорфенилен)этила переосаждением привела лишь к незначительному повышению молекулярного веса, наиболее заметному у продуктов с наибольшим молекулярным весом. Кривая изменения молекулярного веса поли(дихлорфенилен)этила в зависимости от соотношения реагирующих веществ(фигура) не является симметричной, как это наблюдается, например, при поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами [5]. Причины этого явления нами не выяснены, но можно высказать следующие предположения для его объяснения. Нами было установлено, что взаимодействие дихлорэтана с полифениленэтилом в присутствии хлористого алюминия приводит к образованию трехмерных нерастворимых продуктов, а взаимодействие дихлорэтана с поли(дихлорфенилен)этилом не изменяет молекулярного веса последнего при низких концентрациях катализатора; при высоких концентрациях катализатора также наблюдается образование трехмерных продуктов. Таким образом, дихлорэтан не является веществом, деструктирующим поли(дихлорфенилен)этил. В то же время ароматический компонент реакционной смеси деструктирует высокомолекулярные продукты поликонденсации.

При реакции поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами или

гликолями при избытке любого из реагирующих веществ происходит деструкция продукта поликонденсации и благодаря этому кривая зависимости молекулярного веса продукта поликонденсации от соотношения реагирующих веществ является симметричной. При поликонденсации 1,2-дихлорэтана с ароматическими углеводородами деструктирующим веществом является только ароматический углеводород; избыток дихлорэтана приводит не к деструкции высокомолекулярных продуктов поликонденсации, а к образованию продуктов разветвленного и трехмерного строения или не оказывает никакого действия. Это может быть одной из причин несимметричного характера кривой, изображенной на фигуре. Понижение молекулярного веса при избытке дихлорэтана обусловлено, повидимому, понижением концентрации катализатора в результате введения большого количества разбавителя (дихлорэтана).

Кроме того, одной из причин этой несимметричности кривой может быть наложение побочных реакций. Такой побочной реакцией при избытке дихлорэтана может быть образование бензола из дихлорэтана под влиянием хлористого алюминия и образование продуктов поликонденсации в результате взаимодействия образовавшегося бензола с неизменившимся дихлорэтаном. Шишидо и Иошикава нашли, что при действии хлористого алюминия на 1,2-дихлорэтан образуется бензол и бис[*m*(β-фенилэтил)]-бензол [6]. Мы повторили опыты Шишидо и Иошикава и нашли, что при молярном соотношении дихлорэтан : хлористый алюминий, равном 6,75 : 1 и 49°, происходит выделение хлористого водорода и реакционная смесь приобретает темнокоричневую окраску. После обработки реакционной смеси разбавленной соляной кислотой, промывки водой и высушивания хлористым кальцием от полученного раствора был отогнан дихлорэтан, не вступивший в реакцию. От остатка было отогнано под вакуумом очень небольшое количество высококипящего вещества, не имевшего четкой температуры кипения, и в остатке был получен темно окрашенный продукт, оказавшийся полифениленэтилом с молекулярным весом 2510. Выход полифенилэтила составлял 19,2% от теорет. (считая на взятый дихлорэтан), если принять, что реакция протекала по схеме:

$$(4n + 3)ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} H(C_6H_4CH_2CH_2)_nC_6H_5 + (8n + 6)HCl.$$

Для удобства расчета принимаем, что 4 молкулы дихлорэтана образуют одно элементарное звено полифениленэтила. Полифениленэтил был идентифицирован окислением в терефталевую кислоту кипячением с хромовой смесью; диметиловый эфир полученной кислоты плавился при 139—140° и не показал депрессии температуры плавления при смешивании с чистым диметиловым эфиром терефталевой кислоты.

Первой стадией реакции является, повидимому, образование бензола:

$$3ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_6 + 6HCl,$$

который затем взаимодействует с дихлорэтаном, в результате чего образуется полифениленэтил

$$(n + 1)C_6H_6 + nClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5(CH_2CH_2C_6H_4)_nH + 2nHCl.$$

Таким образом, при избытке дихлорэтана, наряду с основной реакцией поликонденсации, приводящей к образованию поли(дихлорфенилен)этила, может протекать реакция образования полифениленэтила. Эта побочная реакция может также вносить искажения в ход кривой, изображенной на фигуре. Естественно, что при избытке ароматического углеводо-

ода эта реакция не имеет места или она протекает в очень слабой тепени.

При повышении концентрации катализатора до 12,0 мол. %, считая на дихлорбензол, характер зависимости молекулярного веса поли(дихлор-енилен)этила от соотношения реагирующих веществ не изменяется и олекулярный вес повышается с приближением этого соотношения к экви-олекулярному. Результаты поликонденсации дихлорэтана с *о*-дихлор-ензолом при концентрации хлористого алюминия 12,0 мол. % приведены табл. 2.

Таблица 2

Поликонденсация 1.2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом

Молярное соотношение *о*-дихлорбензол:дихлорэтан	Получено в % от теорет.		Молекулярный вес поли-(дихлорфенилен)этила	
	симметр. тетрахлордифенилэтана	поли(дихлорфенилен)этила	непереосажденного	переосажденного
1,20	5,2	71,3	2690	3360
1,10	3,6	68,0	3510	4070
1,00	1,9	66,3	3510	5590

Для выяснения влияния концентрации катализатора на течение про-есса поликонденсации дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом было проведено ве серии опытов. В каждой серии все условия проведения опытов были остоянными, за исключением концентрации катализатора, которая была еременной; одна серия опытов была проведена при избытке *о*-дихлорбен-ола, а другая — при избытке дихлорэтана. Полученные результаты при-едены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом (*о*-дихлорбензол : дихлорэтан = 1,20)

Концентрация катализатора в мол. %			Получено в % от теорет.		Молекулярный вес поли-(дихлорфенилен)этила	
от *о*-дихлорбензола	от дихлорэтана	от дихлорэтана+*о*-дихлорбензол	симм. тетрахлордифенилэтана	поли(дихлорфенилен)-этила	непереосажденного	переосажденного
1,50	1,80	0,82	2,2	—	—	—
3,00	3,60	1,63	2,9	32,8	2690	2740
6,00	7,20	3,27	4,9	66,0	3060	3100
12,00	14,40	6,55	5,2	71,3	2690	3360

Из табл. 3 видно, что при избытке *о*-дихлорбензола при малой концен-рации катализатора реакция поликонденсации не имеет места. Повышение онцентрации катализатора приводит к тому, что происходит реакция оликонденсации и образуется поли(дихлорфенилен)этил, молекуляр-ый вес которого возрастает с увеличением концентрации катали-атора.

При избытке 1,2-дихлорэтана влияние концентрации катализатора есколько иное, чем при избытке *о*-дихлорбензола, как это видно из абл. 4. При малой концентрации катализатора поликонденсация проте-ает плохо и выход поли(дихлорфенилен)этила не велик. Повышение кон-центрации катализатора приводит к увеличению выхода поли(дихлорфе-нилен)этила и повышению его молекулярного веса. По достижении опре-

деленной концентрации катализатора наблюдается образование не только растворимых продуктов поликонденсации, но и значительного количества трехмерных, неплавких и нерастворимых продуктов. Интересно отметить, что образование нерастворимых трехмерных продуктов сопровождается понижением молекулярного веса растворимого полимерного продукта.

Таблица 4

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом (Дихлорэтан : *о*-дихлорбензол = 1,52)

Концентрация катализатора в мол. %			Получено в % от теорет.*		Молекулярный вес поли-(дихлорфенилен)этила	
от *о*-дихлорбензола	от дихлорэтана	от дихлорэтана+*о*-дихлорбензол	симм. тетрахлордифенилэтана	поли(дихлорфенилен)-этила	непереосажденного	переосажденного
3,00	1,97	1,19	3,7	11,7	3010	3150
6,00	3,94	2,38	8,7	38,6	3200	3340
7,50	4,93	2,97	7,2	49,4	4250	4830
12,00	7,89	4,76	4,5	92,7**	2930***	3370***

* Выходы рассчитаны на взятый *о*-дихлорбензол.

** Из них 74,1% (от теорет.) трехмерного и 16,6% (от теорет.) растворимого продукта.

*** Растворимого продукта.

Это может быть объяснено тем, что трехмеризация протеакает в первую очередь за счет наиболее длинных молекул, как это было показано ранее нами вместе с Соболевой [7]. Образование трехмерных продуктов сопровождается также понижением выхода симметричного тетрахлордифенилэтана.

Реакция поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом в присутствии хлористого алюминия может быть представлена следующим образом:

$$(n+1)C_6H_4Cl_2 + nClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3}$$
$$\longrightarrow H(Cl_2C_6H_2CH_2CH_2)_nC_6H_3Cl_2 + 2nHCl.$$

Элементарным звеном продукта поликонденсации должно быть звено состава — $C_6H_2Cl_2CH_2CH_2$—, содержание хлора в котором равно 40,98%. Определение содержания хлора в полученных высокомолекулярных продуктах поликонденсации дало величины в 36,25 и 37,08% (средние значения); разница между найденным содержанием хлора и вычисленным лежит выше ошибки определения. Наряду с понижением содержания хлора наблюдалось повышение содержания углерода и водорода в продукте поликонденсации. Содержание углерода и водорода составляло 59,52; 58,59 и 4,36; 4,89% соответственно, в то время как для элементарного звена указанного выше состава эти величины равны 55,52 и 3,50%.

Мы полагаем, что наблюдаемое отклонение состава продуктов поликонденсации от вычисленного может быть объяснено переходом атомов хлора от одной молекулы ароматического углеводорода или продукта поликонденсации к другой, происходящим в присутствии хлористого алюминия. Реакции перехода галоида такого типа описаны в литературе. Так, Думрейхер [8] наблюдал образование дибромбензола и бензола при нагревании бромбензола с хлористым алюминием. Фридель и Крафтс [9] отмечали перемещение хлора при метилировании *о*-дихлорбензола в присутствии

хлористого алюминия; основными продуктами этой реакции являются гексаметилбензол и трихлормезитилен. При действии хлористого алюминия на *p*-дибромбензол была получена смесь, состоящая из бромбензола, *m*- и *p*-дибромбензолов и двух изомеров трибромбензола [10]. Ру [11] наблюдал образование нафталина, β-бромнафталина и дибромнафталинов при нагревании α-бромнафталина с хлористым алюминием. Перемещение галоида в присутствии хлористого алюминия наблюдалось у многих других веществ [12—14].

Таким образом, вполне вероятно, что одновременно с процессом поликонденсации протекает процесс перераспределения галоида, приводящий к понижению содержания хлора в продукте поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом. Образующийся полихлорбензол, повидимому, переходит вместе с тетрахлордифенилэтаном при ваккуум-перегонке.

С целью выяснения строения продукта поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом мы попытались провести деструктивное окисление этого продукта. Попытки окисления кипящей хромовой смесью или кипящей разбавленной азотной кислотой при атмосферном давлении были безуспешны. Окисление удалось осуществить разбавленной азотной кислотой (уд. вес 1,1) при 220—250° под давлением (65—80 атм.). В результате такого окисления была получена кислота с т. пл. 196—198° и эквивалентом нейтрализации 116,5; 119,0. По эквиваленту нейтрализации полученная кислота является одной из дихлорбензолдикарбоновых кислот, для которых вычисленный эквивалент нейтрализации равен 117,5; найденное содержание хлора, равное 30,34; 30,48%, хорошо совпадает с вычисленным для дихлорбензолдикарбоновых кислот и равным 30,18%. По температуре плавления полученная кислота отвечает 4,5-дихлорфталевой кислоте, которая плавится при температуре ~200° [15].

На основании строения продукта окисления можно сказать, что продукт поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом состоит главным образом из элементарных звеньев такого строения

Cl
Cl⟨ ⟩— CH_2CH_2 —
  \

и он может быть назван поли(3,4-дихлорфенилен-1,6)этилом. Такое строение хорошо согласуется с ориентирующим влиянием заместителей — каждый алифатический остаток находится в параположении к одному из атомов хлора.

Из дестиллата, полученного при вакуум-перегонке и принятого нами за симметричный тетрахлордифенилэтан, было выделено вещество, которое после перекристаллизации из метилового спирта плавилось при 97—98°. Содержание хлора в нем равно 44,81; 44,93%, а для $C_{14}H_{10}Cl_4$ вычисленное содержание хлора равно 44,32%. В литературе симметричные тетрахлорэтаны не описаны, но можно полагать, что полученный нами тетрахлордифенилэтан является 3,4,3′,4′-тетрахлордифенилэтаном, так как только такое соединение при дальнейшем взаимодействии с дихлорэтаном и *о*-дихлорбензолом может дать продукт, состоящий из элементарных звеньев

Cl
Cl⟨ ⟩CH_2CH_2 —.
  \

Принятое строение тетрахлордифенилэтана подтверждается результатами окисления этого соединения. Продукт окисления тетрахлордифенилэтана хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте содержит хлор, растворяется в щелочи и плавится при 195—196°. По литературным данным,

3,4-дихлорбензойная кислота плавится при 203° [16]; 2,3-дихлорбензойная кислота плавится при 166° [17]. Найденное содержание хлора равно 36,31; 36,44%; вычисленное содержание хлора для $C_7H_4O_2Cl_2$ равно 37,13%.

ВЫВОДЫ

1. Изучена поликонденсация 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом в присутствии хлористого алюминия и установлены основные закономерности этого процесса.

2. Найдено, что *о*-дихлорбензол при невысоких концентрациях катализатора ведет себя как бифункциональное соединение, несмотря на то, что его потенциальная функциональность равна 4.

3. Выяснено строение продуктов, поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом.

4. Найдено, что при действии хлористого алюминия на 1,2-дихлорэтан образуется полифениленэтил.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 2, 353.
2. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 6, 1095.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 596.
4. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950.
5. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. С. Колесников, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 22.
6. K. Shishido, Y. Yoshikawa, J. Am. Chem. Soc., 70, 1608 (1948).
7. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Т. А. Соболева. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 365.
8. O. Dumreicher, Ber., 15, 1886, (1882).
9. C. Friedel, J. M. Crafts, Ann. chim. phys. (6), 10, 411 (1887).
10. A. J. Lerey, Bull. soc. chim. 48, 210 (1887).
11. L. Roux, Bull. soc. chim. 45, 510 (1886).
12. M. Copisarow, C. H. N. Long, J. Chem. Soc. 119, 442 (1921).
13. M. Kohn, F. Bum, Monatsch., 33, 923 (1912).
14. M. Kohn, A. Fink, Monatsch., 44, 1813 (1923).
15. V. Villiger, Ber. 42, 3529 (1909).
16. Ф. Ф. Бейльштейн, А. Кульберг, Ann. 152, 224 (1869).
17. E. Hope, G. S. Riley, J. Chem. Soc. 123, 2478 (1923).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

В. В. КОРШАК и С. А. ПАВЛОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 86. ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ ПОЛИАМИДОВ ПО ВЯЗКОСТИ ИХ РАСТВОРОВ В КРЕЗОЛЕ И МЕТАНОЛЕ

Быстрое и точное измерение молекулярного веса полимеров может быть осуществлено методом вискозиметрии при условии хорошей калибровки этого метода по данным какого-либо другого метода измерения молекулярных весов. Нет такой теории, которая связала бы данные измерения вязкости полимеров непосредственно с величиной молекулярного веса полимера. Формула Штаудингера [1] $[\eta] = kM$, как показали дальнейшие экспериментальные исследования, оказалась не всегда справедливой и является частным случаем какого-то более общего закона. Поэтому приходится прибегать к абсолютным методам измерения вроде осмометрии, криоскопии, седиментации в ультрацентрифуге, светорассеяния и т. п.

Перед нами стояла задача установления эмпирического соотношения между вязкостью разбавленных растворов и молекулярным весом полиамида. Имеющиеся по этому вопросу данные сводятся к исследованиям Штаудингера [2], который изучал зависимость вязкости растворов полиамида в крезоле. Молекулярный вес исходного полиамида был определен методом осмометрии. Исходя из результатов своих измерений, Штаудингер предложил формулу $Z_\eta = 1{,}2 \cdot 10^{-4} n$, связывающую число вязкости Z_η с числом звеньев в цепи полимера n. Все измерения были сделаны при конечных концентрациях без экстраполяции на бесконечное разбавление. Диапазон молекулярных весов, взятый Штаудингером, был 6600—8600. Этой формулой широко пользуются и до настоящего времени. К недостаткам ее следует отнести, во-первых, слишком небольшой диапазон и низкие молекулярные веса, для которых выведена формула; во-вторых, то, что она была выведена на основании данных, полученных при конечной концентрации. С момента опубликования упомянутых работ Штаудингера много исследований было посвящено изучению вязкости низкоконцентрированных растворов полимеров и попыткам объяснить зависимость ее от молекулярного веса полимера [3—7].

Оказалось, что эта зависимость для большого диапазона молекулярных весов не может быть описана простым соотношением Штаудингера и лучше описывается формулой: $[\eta] = KM^\alpha$, где K и α — эмпирические константы [8]. Причем, как показывает опыт, α может меняться для разных систем полимер-растворитель от 0,5 до 1,5. Были сделаны многочисленные попытки объяснить физический смысл этой формулы. В основном эти теоретические исследования сводятся к тому, что, используя различные модельные представления, устанавливают зависимость между объемом, занимаемым макромолекулой и ее гидродинамическим взаимодействием с потоком растворителя с величиной степени свернутости ее [6,7]. При этом оказывается, что для сильно свернутой полимерной цепочки, не проницаемой для потока растворителя и только обтекаемой им по внешней поверхности, α будет равна 0,5 (т. е. вязкость раствора про-

порциональна корню из молекулярного веса растворенного полимера). С разрыхлением такого клубка из макромолекулы и увеличением его проницаемости для растворителя α растет и для полностью проницаемого клубка становится равной единице, тогда формула $[\eta] = KM^{\alpha}$ превращается в формулу Штаудингера. Найденные экспериментально значения α, бо́льшие единицы, пока не нашли объяснения. Таким образом, изучение вязкости может в некоторой степени дать представление о форме макромолекулы в растворе и ее величине.

Штаудингером, а также и другими авторами была предложена другая формула, которая тоже оказалась справедливой для большего диапазона молекулярных весов. Физический смысл формулы $[\eta] = KM + J$ не нашел объяснения. Эта формула имеет две эмпирические константы K и J [9].

Целью нашей работы было нахождение зависимости между вязкостью растворов полимера в крезоле и метаноле от молекулярного веса. Нам казалось необходимым расширить ту область молекулярных весов, для которой эмпирически установленная зависимость оказалась бы справедливой. Как было указано выше, формула Штаудингера была найдена для молекулярных весов не выше 8600, а практический интерес и наибольшее распространение получили полиамиды с бо́льшим молекулярным весом 15 000—25 000. Интересным казалось также сравнить приведенные выше две формулы для того, чтобы выяснить, какая из них лучше всего описывает имеющуюся зависимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты фракции нескольких образцов смешанного полиамида, получение и фракционирование которых описано раньше [10]. Молекулярные веса этих фракций были определены методом седиментации в ультрацентрифуге и диффузии, что также описано в предыдущих работах [10].

Измерение вязкости

Определялась вязкость растворов полиамида в крезоле и метаноле при нескольких концентрациях. Измерения проводились в вискозиметре Оствальда при 20 ± 0,005°. Растворители — трикрезол и метанол — особой очистке не подвергали. В табл. 1 и 2 приведены результаты измере-

Таблица 1

Вязкость фракций полиамида в крезоле

M 46 600		*M* 21 700		*M* 17 600		*M* 27 500		*M* 58 500	
C в г/л	η/c	C в г/л	η/c	C в г/л	η/c	C в г/л	η/c	C в г/л	η/c
2,28	0,385	5	0,160	5	0,100	5	0,235	5	0,540
1,82	0,378	5	0,163	5	0,100	5	0,241	5	0,510
1,36	0,385	4	0,169	4	0,097	4	0,230	4	0,485
0,91	0,378	4	0,158	4	0,099	4	0,231	4	0,485
0,46	0,351	3	0,157	3	0,095	3	0,216	3	0,460
		3	0,150	3	0,096	3	0,216	3	0,462
$[\eta] = 0,375$		2	0,160	2	0,090	2	0,220	2	0,465
		2	0,144	2	0,088	2	0,205	2	0,465
		1	0,150	1	0,082	1	0,221	1	0,466
		1	0,129	1	0,080	1	0,219	1	0,451
		$[\eta] = 0,142$		$[\eta] = 0,0820$		$[\eta] = 0,179$		$[\eta] = 0,425$	

Таблица 2

Вязкость фракций полиамида в метаноле

M 58 500		*M* 27 500		*M* 17 600		*M* 75 600		*M* 21 700	
С в г/л	η/c	С в г/л	η/c	С в г/л	η/c	С в г/л	η/c	С в г/л	η/c
5	0,1291	5	0,0656	5	0,0363	5,00	0,1690	5	0,0562
5	0,1290	5	0,0646	5	0,0360	3,02	0,1526	5	0,0578
4	0,1221	4	0,0650	4	0,0345	2,18	0,1548	4	0,0548
4	0,1191	4	0,0640	4	0,0362	1,39	0,1451	4	0,0573
3	0,1172	3	0,0648	3	0,0350	0,08	0,1460	3	0,0537
3	0,1138	3	0,0648	3	0,0350			3	0,0593
2	0,1089	2	0,0597	2	0,0316			2	0,0503
		2	0,0597	2	0,0304	$[\eta] = 0,1317$		2	0,0575
1	0,1030	1	0,0586	1	0,0234			1	0,0492
1	0,1007	1	0,0585	1	0,0360			1	0,0492
$[\eta] = 0,087$		$[\eta] = 0,057$		$[\eta] = 0,028$				$[\eta] = 0,048$	

Таблица 3

Вязкость фракций полиамида в метаноле при концентрации 5 г/л

Мол. вес	$(\eta/c)_{c=5}$*	Мол. вес	$(\eta/c)_{c=5}$*
75 600	0,173	22 800	0,048
58 500	0,128	22 430	0,061
42 160	0,125	21 960	0,056
40 060	0,116	21 700	0,058
29 200	0,064	17 600	0,036
28 450	0,070	16 330	0,054
27 500	0,066	8 550	0,015
26 440	0,070	3 110	0,016
23 200	0,056		

* $(\eta/c)_{c=5}$ — приведенная вязкость при концентрации 5 г/л.

Таблица 4

Вязкость полиамида в крезоле из работы Штаудингера [2]

С в г/л	Z_η	Мол. вес
4,07	0,0322	6600
3,97	0,0345	7300
3,14	0,0388	8000
2,45	0,0404	8600

ний и рассчитанные методом наименьших квадратов приведенные вязкости при бесконечном разбавлении. В табл. 3 приведены результаты измерения вязкости в метаноле при концентрации 5 г/л.

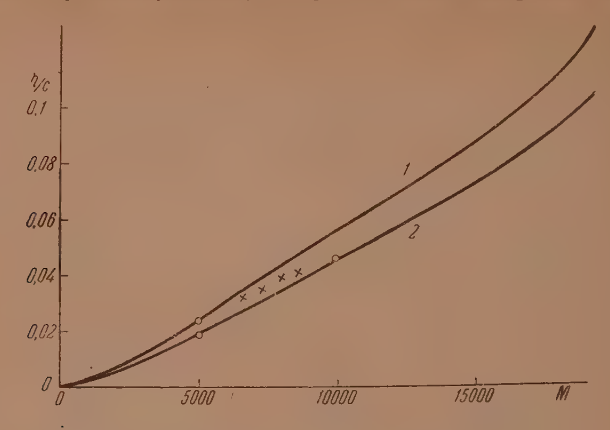
Обсуждение полученных релультатов

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что для растворов полиамида в крезоле и метаноле нет возможности установить общую зависимость между вязкостью и концентрацией растворов в той форме, как это было предложено другими авторами [11]:

$$\eta/c = [\eta] + k_1[\eta]^2 c.$$

На основании экспериментальных данных оказалось возможным выразить зависимость между вязкостью крезольных и метанольных растворов полиамидов и их молекулярным весом. Полученная нами зависимость между характеристической вязкостью полиамида в крезоле и его молекулярным весом может быть выражена следующим образом: $[\eta] = 0{,}29 \cdot 10^{-6} \cdot M^{1{,}3}$ или $[\eta] = 8{,}58 \cdot 10^{-6} \cdot M - 0{,}0551$. Сумма квадратов отклонений экспериментальных данных для первой формулы $\Sigma\Delta^2 = 0{,}03162$, а для второй $\Sigma\Delta^2 = 0{,}001848$, т. е., казалось бы, это говорит о большей точности второй формулы. То же самое можно сказать и о данных, полученных при концентрации 5 г/л.

Нам казалось целесообразным показать зависимость вязкости растворов полиамида от молекулярного веса не только при экстраполяции на бесконечное разбавление, но и при концентрации, равной 5 г/л. Это дает возможность получить путем двух параллельных измерений необходимые

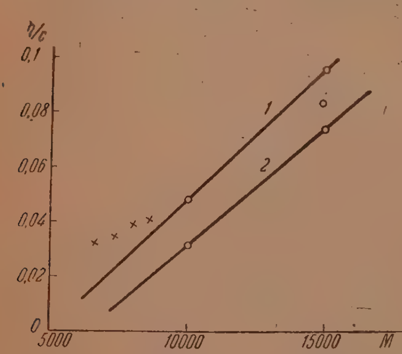


Фиг. 1. *1*-кривая, рассчитанная по формуле $(\eta/c)_{c=5} = 0{,}25\cdot10^{-6}\,M^{1{,}26}$; *2*-кривая, рассчитанная по формуле $[\eta] = 0{,}29\cdot10^{-6}\,M^{1{,}30}$; × — данные Штаудингера

данные о величине молекулярного веса без измерения для каждого образца зависимости вязкости от концентрации, что довольно трудоемко:

$$(\eta/c)_{c=5} = 0{,}522\cdot10^{-6}M^{1{,}26} \text{ или } (\eta/c)_{c=5} = 9{,}5\cdot10^{-6}M - 0{,}0468;\ \Sigma\Delta^2 = 0{,}001976;$$
$$\Sigma\Delta^2 = 0{,}00099.$$

Однако при нанесении на фиг. 1 и 2 данных Штаудингера для вязкости полиамида в крезоле, оказывается, что для первого варианта эти точки хорошо ложатся между рассчитанными по формуле кривыми для $c = 0$ и $c = 5$ г/л, а для второго — расхождение слишком большое.



Фиг. 2. *1* — кривая, рассчитанная по формуле $(\eta/c)_{c=5} = 9{,}5\cdot10^{-6}\,M - 0{,}0468$; *2* — кривая, рассчитанная по формуле $[\eta] = 8{,}6\cdot10^{-6}M - 0{,}055$; × — данные Штаудингера.

Таким образом, с полным основанием можно считать, что для исследованного большого диапазона молекулярных весов (6600—58 500) степенная формула лучше описывает искомую зависимость.

Зависимость вязкости от молекулярного веса полиамида в метаноле выражается формулами:

$$[\eta] = 5{,}2\cdot10^{-6}M^{0{,}9} \text{ и } [\eta] = 1{,}55\cdot10^{-6}\,M + 0{,}0084$$

$$(\eta/c)_{c=5} = 3{,}9\cdot10^{-6}\,M^{0{,}96} \text{ и } (\eta/c)_{c=5} = 2{,}10\cdot10^{-6}M + 0{,}011.$$

Точность двух вариантов в данном случае одинаковая, поэтому в изученном диапазоне молекулярных весов можно пользоваться с равным основанием и той и другой формулами.

Интересно проследить изменение показателя α для двух систем. Для полиамида в метаноле $\alpha = 0{,}9$. Удельная вязкость растворов в метаноле

в несколько раз меньше удельной вязкости растворов в крезоле. Все это указывает на то, что макромолекула полиамида в метаноле имеет форму довольно скрученного клубка и соответствует полученным нами ранее данным при изучении седиментации в ультрацентрифуге и диффузии. Показатель степени для системы полиамид в крезоле равен $\alpha = 1{,}3$, т. е. надо полагать, что, благодаря сильной сольватации молекулами крезола, макромолекула в растворе сильно вытянута.

ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость вязкости разбавленных растворов полиамида в крезоле от молекулярного веса полиамида, которая выражается формулами: $[\eta] = 0{,}29 \cdot 10^{-6} M^{1,3}$ или $[\eta] = 8{,}58 \cdot 10^{-6} M - 0{,}055$.

2. Изучена зависимость вязкости разбавленных растворов полиамида в метаноле от молекулярного веса, которая выражена формулами: $[\eta] = 5{,}2 \cdot 10^{-6} M^{0,9}$ или $[\eta] = 1{,}55 \cdot 10^{-6} M + 0{,}0084$.

3. Показано, что степенная формула лучше выражает зависимость между вязкостью раствора и молекулярным весом растворенного полимера, чем формула Штаудингера с постоянным членом.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18.VIII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, Ber. 63, 222, 721 (1930).
2. H. Staudinger, H. Jörder, Journ. prakt. Chem. 160, 176 (1942).
3. Ch. Sadron, Journ. Pol. Sci. 3 (1948).
4. H. Mark. Monatsh. 81, 140 (1950).
5. P. I. Flory, T. G. Fox, Journ. Am. Chem. Soc. 73, 1904 (1951).
6. T. G. Kirkwood, J. Risemann, J. Chem. Phys. 16. 565 (1948).
7. P. Debye, A. M. Bueche, J. Chem. Phys. 16, 573 (1948).
8. H. Mark, Journ. Am. Chem. Soc. 65, 2319 (1943).
9. P. I. Flory, Stickney, Journ. Am. Chem. Soc. 62, 3032 (1940).
10. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 344, 354.
11. M. Huggins, Journ. Am. Chem. Soc. 64, 2716 (1942).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

В. В. КОРШАК, К. Т. ПОРОШИН и Т. Д. КОЗАРЕНКО

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИКОКОЛА

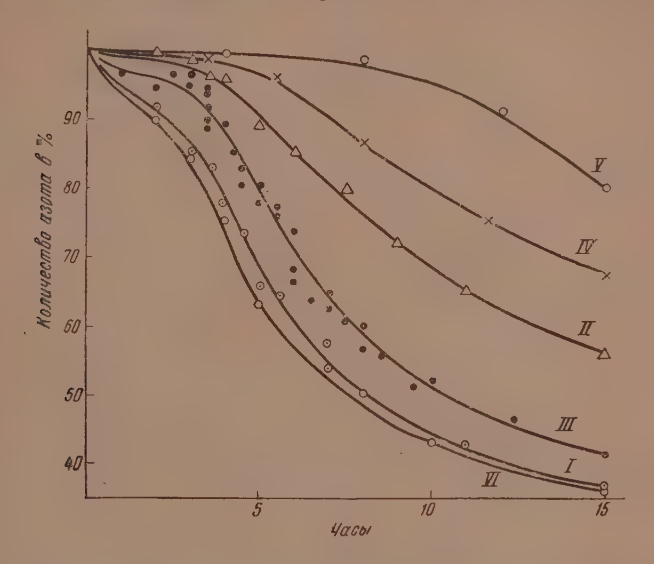
В нашей работе [1] было показано, что реакция поликонденсации эфиров *d,l*-аланина в большой степени зависит от наличия в реакционной среде различных кислых веществ (органических и неорганических). Вместе с тем указывалось, что закономерности данной реакции распространяются и на эфиры других α-аминокислот. В связи с этим было интересным более подробно изучить этот процесс на примере эфиров гликокола, поскольку они, как известно [2], в реакции поликонденсации дают продукты, состоящие преимущественно из эфиров полипептидов. Циклические же димеры (дикетопиперазины) содержатся в полученных продуктах лишь в незначительном количестве. Естественно было, в связи с этим, обратить внимание не только на кинетику реакции поликонденсации эфиров гликокола, но и на свойства смеси полиглицина с дикетопиперазином, получающейся в результате этой реакции. Особое внимание при этом уделялось вопросу влияния различных факторов на количество образующихся дикетопиперазинов. Хотя последнему вопросу и посвящена значительная литература [3], но до настоящего времени нет еще ясного представления о соотношении дикетопиперазинов и полимеров в продуктах реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот. Мы воспользовались недавно опубликованной методикой [4] по определению количества дикетопиперазина в реакционной смеси и получили данные, представляющие интерес не только для эфиров гликокола, но и других α-аминокислот. Главным объектом исследования служил нам этиловый эфир гликокола. Предварительные опыты с другими эфирами этой кислоты (метиловый, бутиловый) показывают, что закономерности реакции поликонденсации и ее продукты весьма сходны с таковыми для этилового эфира. Известной особенностью в этом смысле отличается лишь метиловый эфир гликокола, скорость изменения которого, при равных условиях, заметно больше остальных эфиров. Однако продукты его поликонденсации мало чем отличаются от других эфиров глицина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир гликокола получался по Фишеру [5]. Для воспроизводимости результатов весьма важной оказалась тщательная осушка эфира от следов влаги, так как последняя, как было нами установлено, ведет к заметному увеличению скорости изучаемого процесса. С целью более полного удаления влаги свободный эфир гликокола экстрагировался абсолютным серным эфиром и полученный экстракт сушился в течение 15 дней над большим количеством прокаленного поташа. Затем, серный эфир отгоняли, а остаток перегоняли под уменьшенным давлением. Для исследования отбирали фракцию этилового эфира гликокола, перегоняющуюся в пределах 1—1,5°.

Собранная в отдельный приемник эта фракция выливалась в 100-кратное (по весу) количество абсолютного серного эфира и хранилась

над большим количеством прокаленного поташа. Было установлено, что 100-кратное разбавление дает возможность сохранять эфир глицина практически в неизмененном состоянии более 2 месяцев. Перед каждым опытом навеска исследуемого эфира бралась в объеме (30—40 мл) раствора, из которого серный эфир отгонялся при атмосферном давлении, а мономер (эфир глицина) перегонялся по методу, описанному нами ранее [1]. Ампулы с мономером и добавкой катализатора (углекислого газа) термостатировались на заданной температуре. После окончания реакции ампула вскрывалась и обрабатывалась по ранее описанному способу [1].



Фиг. 1 Зависимость количества выделившегося азота по Ван-Слайку от времени в реакции поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии 2 мол.% CO_2: *I* — при 40° с влажным эфиром; *II* — при 30°; *III* — при 40°; *IV* — при 20°; *V* — при 0°

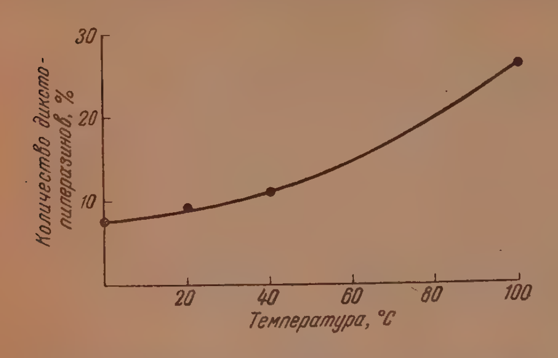
Результаты опытов приведены на фиг. 1. Для сравнения на том же графике приведены результаты поликонденсации при 40° этилового эфира глицина, не освобожденного от влаги прокаленным поташом (кривая *I*). Как видно из фиг. 1, скорость реакции поликонденсации при тех же условиях, но просушенного эфира глицина заметно меньше (кривая *III*). Обращает на себя внимание также тот факт, что скорость реакции в начале процесса (первые 2—3 часа) гораздо меньше, чем в последующий период (на 3—5 час. реакции), следствием чего на кривых скорости реакции поликонденсации обозначается заметный изгиб (3-й час от начала координат).

Для выяснения вопроса, не являются ли упомянутые «изгибы» следствием (пока нам неизвестного) автокаталитического процесса, ставились опыты по поликонденсации этилового эфира глицина, к которому добавлялся полиглицин в качестве каталитической добавки. Определение аминного азота в этих опытах по Ван-Слайку показывает на ускорение реакции в 1,5—2 раза.

Было интересным выяснить состав продуктов поликонденсации, полученных в период до «изгиба» и после него. Используя метод определения количества дикетопиперазинов путем их гидролиза в слабых щелочах [4], было установлено, что на первом этапе реакции содержание дикетопиперазинов в реакционной массе достигает величины 53%, в то время как

на 10-м часе реакции (при той же температуре и одинаковом количестве катализатора) их содержание понижается до 11%.

Интересным оказалось, что количество дикетопиперазина в реакционной смеси в заметной степени зависит от температуры проведения опыта. На фиг. 2 даны результаты опытов, проведенных до одинаковой степени завершенности процесса, но при разных температурах. Эти результаты несомненно свидетельствуют о том, что увеличение температуры реакции вызывает увеличение количества дикетопиперазинов в реакционной смеси. Повидимому, именно этим объясняется высокий выход дикетопиперазинов из эфиров α-аминокислот по методу Фишера [5], рекомендующего нагревать эфиры α-аминокислот до высокой температуры (около +180°).



Фиг. 2. Зависимость количества дикетопиперазинов в продуктах поликонденсации этилового эфира глицина от температуры проведения реакции

Для характеристики продуктов поликонденсации выяснились их растворимость и температура плавления.

При этом особое внимание уделялось растворимости продуктов поликонденсации в воде, так как это имеет существенное значение для различных физико-химических и химических исследований (определение аминного азота по Ван-Сляйку, ионофорез, хроматографирование и др.). Исследования показали, что в результате реакции поликонденсации этилового эфира глицина, степень завершенности которой достигает 90%, образуются продукты, только частично растворимые в воде, причем их насыщенные водные растворы содержат около 2,5% (от общего веса раствора) полимеров и дикетопиперазинов. Остальная часть поликонденсата остается не растворимой в воде даже при очень большом разведении водой и повышении температуры раствора до 100°. Стремясь увеличить растворимость, мы провели ряд опытов совместной поликонденсации этилового эфира гликокола с этиловыми эфирами других α-аминокислот: *d*, *l*-аланина, *d*, *l*-валина, *d*, *l*-норлейцина, *d*, *l*-фенилаланина и *l*-аспарагиновой кислоты.

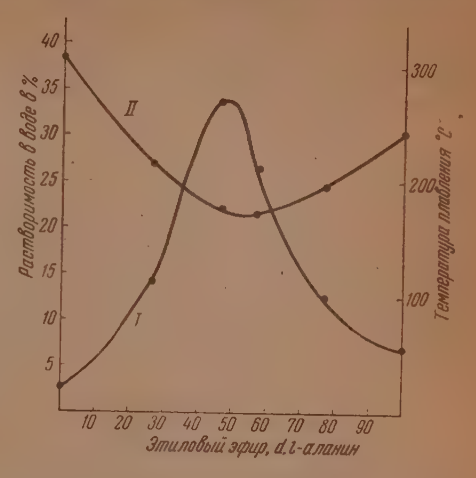
Смесь эфиров определенного состава получалась путем поочередного отбора и взвешивания в начале одного компонента, а затем последующего по методу, описанному ранее [1].

Ампулы с бинарной смесью мономеров нагревались при 40° в течение 30 час. Их содержимое, по вскрытии ампулы, истиралось в порошок в агатовой ступке, промывалось абсолютным серным эфиром от непрореагировавших мономеров и реакционного спирта, а остаток сушился над серной кислотой в эксикаторе (под вакуумом) и подвергался исследованию.

Результаты этих опытов показывают, что, как правило, образуются продукты с большей растворимостью в воде, чем продукт при поликонденсации эфира одной аминокислоты. Хорошие результаты достигались в том случае, если в качестве второго компонента брался этиловый эфир *d*,*l*-аланина. Для иллюстрации полученных результатов приводится график зависимости растворимости в воде при комнатной температуре и т. пл. продуктов совместной поликонденсации этиловых эфиров глицина и *d*,*l*-аланина (фиг. 3).

Обращает на себя внимание резкое повышение растворимости (кривая *I*) в воде полученных продуктов по мере приближения состава исходной смеси к их эквимолекулярным количествам. В точке эквимолекуляр-

ного состава эта растворимость поднимается до 35%. Полученные водные растворы при этом не содержат нерастворимых частиц, как это имеет место в случае полиглицина, и полностью просветляются при добавлении некоторого избытка воды. На том же графике видно, что точка плавления продуктов совместной поликонденсации также изменяется по мере изменения состава исходной смеси (кривая *II*), и в точке их эквимолекулярного состава понижается до 180°. Плавление сопровождается некоторым потемнением плава, но не происходит разложение, как в случае поли-*d,l*-аланина (т. пл. 240°), и, в особенности, полиглицина (т. пл. 306°), когда происходит полное обугливание даже в запаянном капилляре. Характерно, что искусственно приготовленные смеси из полиглицина, поли-*d,l*-аланина, дикетопиперазина и лактимида не имеют резкой точки плавления и обугливаются в интервале 240—300°. Что касается растворимости в воде таких искусственных смесей, то она мало отличается от растворимости продуктов поликонденсации индивидуального этилового эфира глицина.



Фиг. 3. Зависимость растворимости в воде (*I*) и т. пл. (*II*) продуктов совместной поликонденсации этиловых эфиров глицина и *d,l*-аланина от состава исходной смеси мономеров

Обсуждение результатов

Уже ранее подчеркивалось [1], что каталитическое действие кислых катализаторов, очевидно, связано с их способностью — выделять ионы водорода, вызывающие активирование эфирной связи в реакциях взаимодействия с другими веществами и с подобными себе молекулами. Угольный ангидрид в этом отношении также играет роль кислого вещества, поскольку он образует с эфирами α-аминокислот производные карбаминовой кислоты:

$$\mathrm{ROOC-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-NH_2 \overset{CO_2}{\rightleftarrows} ROOC-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-NHCOOH\ldots A} \qquad \text{(I)}$$

Соединения типа (I) выделены и описаны в литературе [6] как слабые и неустойчивые кислоты. Кислые свойства подтверждаются способностью этих веществ реагировать с щелочными соединениями, в частности с эфирами α-аминокислот, и давать соответствующие соли — карбаматы (II):

$$\mathrm{ROOC-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-NHCOOH + NH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOR \rightleftarrows}$$

$$\mathrm{\rightleftarrows ROOC-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-NHCOONH_3-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOR\ldots B} \qquad \text{(II)}$$

Обратимость реакций А и В, подтвержденная опытом [6], указывает на сложную картину процессов, происходящих в реакционной массе эфиров

α-аминокислот и на большие возможности появления кислых веществ типа (I), способных катализировать реакцию поликонденсации эфиров α-аминокислот. Больше того, возможно что производные карбаминовой кислоты (I) могут быть образованы не только эфирами α-аминокислот, но также и их полимерами:

$$\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{ROOC-CH}}-NH[CO-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-NH]_n-CO\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-NH-COOH \qquad \text{(III)}$$

Ясно, что соединения (III) будут обладать кислыми свойствами и также способны выделять свободный ион водорода, активирующий эфирные связи соседних молекул.

Весьма вероятно, что для образования соединений (III) требуется определенное время, в связи с чем в начальный период (3 часа) скорость реакции меньше, чем в последующий (после 3 час.).

Что касается каталитического действия влаги на изучаемую реакцию, то следует иметь в виду, что вода легко омыляет эфирные группы как эфиров α-аминокислот, так и их полимеров [7] до карбоксильных групп. Последние же, как показано, путем добавления полиглицина в качестве каталитической добавки вызывают обычный каталитический эффект. Характерно при этом, что сами α-аминокислоты никакого каталитического действия на реакцию эфира глицина не оказывают.

В отношении увеличения растворимости и понижения т. пл. продуктов совместной поликонденсации этилового эфира глицина с эфирами других α-аминокислот можно сказать, что эти результаты находятся в согласии с теми изменениями свойств, какие наблюдаются и у других сополимеров [9].

Относительно увеличения дикетопиперазиновой части реакционной смеси по мере увеличения температуры реакции следует сказать, что это может вызываться не только прямой реакцией замыкания дипептидов в цикл, но и термической деструкцией полимеров до димеров с последующим замыканием в дикетопиперазин [10]. Опыты с длительным нагреванием полиглицина до 100° показали заметное увеличение дикетопиперазиновой части в продуктах, полученных реакцией поликонденсации этилового эфира глицина при комнатной температуре.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика реакции поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии угольного ангидрида как катализатора. Показано, что каталитическое действие на изучаемую реакцию оказывают как влага, так и сам полиглицин.

2. Установлено, что по мере повышения температуры реакции поликонденсации этилового эфира глицина увеличивается содержание продуктов циклизации.

3. Обследована реакция совместной поликонденсации этиловых эфиров глицина и d,l-аланина и изучены свойства полученных продуктов (растворимость в воде, т. пл.).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. ОХН, 1954, 663.
2. E. Katchalski, Advances i protein chemistry 6, 153 (1951).

3. M. Frankel, E. Katchalski, J. Am. Chem. Soc. 64, 2264, 2268 (1942)· Th. Curtius, Ber. 37, 1284 (1904); E. Fisher 34, 433, 2868 (1901); 39, 473, 2896 (1905); K. Meyer O. K. Klemm, Helv. chim. Acta 23, 25 (1940); R. Kempf, Journ. prakt. Chem. 78, 243, 258 (1908); Н. И. Гаврилов, В. С. Попцова, Bioch. Zeit. 271, 292 (1934); В. С. Балабуха — Попцова, Н. И. Гаврилов, А. М. Рикалева, Bioch. Zeit 283, 62 (1935); В. С. Балабуха, Н. И. Гаврилов, Вестник МГУ № 1, 105 (1948); G. Schramm, H. Restle, Die Makrom. Chem. 13, 103 (1954); H. Huang, C. Nieman, J. Am. Chem. Soc., 72, 921 (1950); H. Brockmann, H. Musso, Ber. 87, 581 (1954).
4. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 773.
5. E. Fisher, Ber. 34, 433, 2868 (1901).
6. M. Frenkel, O. Neufeld, E. Katchalski, Nature 144, 832 (1939).
7. E. Fischer, Ber. 34, 2868 (1901); 36, 2094 (1903).
8. G. Bredig, Z. phys. Chem. 13, 323 (1894).
9. F. Strastny, Kunststoffe 40. 273 (1950); W. E. Caltin, E. P. Czezwin, R. N. Willey, Journ. Polymer Science 2, 412 (1947); В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН 103, 843 (1955).
10. Schramm, H. Restle, Die Makrom. Chemie 13, 103, (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Б. А. КАЗАНСКИЙ, В. Т. АЛЕКСАНЯН, М. Ю. ЛУКИНА, А. И. МАЛЫШЕВ и Х. Е. СТЕРИН

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЦИКЛОПРОПАНА НА СИЛИКАГЕЛЕ В УСЛОВИЯХ АДСОРБЦИОННОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

При получении предельных углеводородов высокой степени чистоты они перед перегонкой на эффективных колонках обычно очищаются от возможных примесей при помощи хроматографической адсорбции на силикагеле. Однако, как показывает опыт, силикагель не всегда инертен по отношению к хроматографируемому веществу и в некоторых случаях может являться изомеризующим агентом. Так, исследуя поведение некоторых терпеновых углеводородов на силикагеле в условиях, обычно применяемых для хроматографического разделения смесей, Арбузов и Исаева [1] нашли, что дипентен, α-пинен и Δ^3-карен при этом частично изомеризуются. В продуктах изомеризация дипентена были найдены терпинолен и *n*-цимол, α-пинен частично переходил в камфен, дипентен и терпинолен; Δ^3-карен изомеризовался в дипентен и терпинолен. Очевидно, что дипентен изомеризуется за счет перемещения двойной связи, тогда как в α-пинене и Δ^3-карене изомеризация происходит за счет мостиковых связей, образующих трех- и четырехчленные циклы. Борд с сотрудниками [2] обнаружили изомеризацию 1,1,2-триметилциклопропана на силикагеле при обычной температуре, однако природа продуктов реакции авторами не исследовалась. В результате этого представляло интерес выяснить поведение на силикагеле моноциклических углеводородов ряда циклобутана и циклопропана, что до сих пор не являлось предметом специального изучения.

Недавно мы наблюдали, что изопропилциклобутан [3] при фильтровании через силикагель не изомеризуется и, следовательно, может быть очищен таким путем. Предпринятая нами попытка очистить от следов возможных примесей этилциклопропан, синтезированный восстановлением гидразона метилциклопропилкетона, показала, что после контактирования с силикагелем в углеводороде появилась примесь непредельных соединений. Для исследования этого явления мы профильтровали перегнанный на эффективной колонке, судя по константам, очень чистый этилциклопропан через слой силикагеля. Исследование полученного продукта при помощи спектров комбинационного рассеяния света показало, что в нем появились пентен-2 (в виде цис- и транс-изомеров) и пентен-1. Таким образом, под влиянием соприкосновения с силикагелем этилциклопропан частично изомеризовался в упомянутые олефины:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \quad \searrow \\ | \qquad CH-CH_2-CH_3 \\ | \quad \nearrow \\ CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 \text{ цис} \\ CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 \text{ транс} \end{array}$$

Эти данные хорошо согласуются с приведенным выше наблюдением по изомеризации Δ^3-карена и позволяют сделать вывод, что силикагель не является подходящим сорбентом для хроматографической очистки соединений, содержащих циклопропановое кольцо.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

10,4 г этилциклопропана с т. кип. 36,0° (760 мм); n_D^{20} 1,3786; d_4^{20} 0,6840 и анилиновой точкой + 17,9° (по литературным данным т. кип. 35,94° (760 мм); n_D^{20} 1,3786; d_4^{20} 0,6839 [4]) профильтрованы через колонку с 160 г силикагеля марки КСМ, (а) 14,7; температура воды, охлаждающей силикагель, была + 1,7°, длительность опыта 10 час. Полученный продукт (8,84 г) перегонялся при 34,0—36,5° (731,5 м) и имел n_D^{20} 1,3792; d_4^{20} 0,6740; он мгновенно обесцвечивал бромную воду.

Ниже приведен спектр комбинационного рассеяния света полученного продукта. Δν (в см$^{-1}$, интенсивности даны в визуальной 10-бальной шкале): 309 (0, ш), 351 (0) 372 (3, ш), 410 (2, ш), 443 (5, ш), 460 (0), 487 (4), 580 (0, ш.), 624 (0), 707 (0), 725 (1),

749 (7), 766 (1,д), 789 (0), 800 (1, ш), 818 (5, ш), 860 (4), 890 (5, ш), 919 (8, р), 940 (0), 955 (0), 970 (0), 987 (0), 1017 (2), 1033 (4, ш), 1064 (2), 1088 (4), 1109 (3), 1129 (0), 1172 (2), 1200 (10), 1243 (2,ш), 1266 (2,ш), 1289 (3), 1310 (4), 1332 (1, ш), 1381 (5), 1428 (3), 1444 (9,ш), 1645 (1), 1659 (6, р), 1675 (8,р).

Для количественного определения состава полученной смеси был использован ранее полученный спектр пентена-1 [5], спектр этилциклопропана * и спектры стереоизомерных пентенов-2 [6]. Вследствие того что описанные в литературе спектры пентенов-2 были получены фотоэлектрическим методом, мы приблизительно пересчитали интенсивности по шкале циклогексана, принятой в наших измерениях; поэтому относительная ошибка определения содержания пентенов-2 может быть несколько больше, чем для этилциклопропана и пентена-1.

На основании спектральных данных был установлен следующий состав смеси: этилциклопропана 68%, цис-пентена-2 12%, транс-пентена-2 17%, пентена-1 3%.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что при фильтровании этилциклопропана через слой силикагеля (отношение углеводорода к силикагелю 1 : 16 по весу) 32% этилциклопропана претерпевают изомеризацию.

2. Установлено, что продукт изомеризации этилциклопропана состоит главным образом из цис- и транс-пентенов-2.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и З. Г. Исаева, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 5, 843.
2. R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 74, 287(1952).
3. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Л. А. Нахапетян, ДАН, 101, 683 (1954).
4. R. Van Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 71, 172—176 (1949).
5. П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, серия физ. 2, 456 (1947).
6. M. R. Fenske и др., Anal. Chem., 19, 700, (1947).

Е. К. МАНКАШ и В. В. ЩЕКИН

КИНЕТИКА РАСПАДА ЦИКЛОГЕКСЕНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРА

В настоящее время все большее признание получают кинетические методы оценки активности катализаторов с учетом не только их химического состава, но и физической структуры. Кинетику в связи со структурой катализаторов, и, следовательно, с учетом диффузионных явлений еще в 1939 г. разрабатывал Зельдович [1]. Теоретические положения Зельдовича [1], а также и Тиле [2] нашли свое продолжение в работах Уилера [3], Вагнера [4], Хугена и Уотсона [5], Борескова [6] и др.

Для проверки роли диффузии в зависимости от структуры катализаторов нами были использованы результаты опытов по превращению циклогексена над рядом алюмосиликатных катализаторов одинакового состава, но различной структуры при 316° и объемной скорости = 1 л/л. час. За количество превращенного бралась сумма предельных и полимеров в расчете на исходное сырье в весовых процентах. Во всех случаях, так как радиусы катализаторов не превышают 100 Å, мы принимаем кнудсеновский режим диффузии [3,7].

Для расчета степени доступности поверхности катализатора в условиях данной реакции мы воспользовались уравнением Уилера [3], выведенным для случая гетерогенных мономолекулярных газовых реакций в потоке:

$$hthh = \frac{a^2}{18D_k} \frac{F}{C_A} \frac{1}{\rho v} \ln \frac{1}{1-y}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{h} thh = f, \quad (2)$$

где

f — степень доступности в долях от единицы,
h — безразмерный параметр,
a — диаметр зерна катализатора в см,

* Спектр этилциклопропана будет приведен в следующей работе.

D_k — кнудсеновский коэффициент диффузии в см²/сек;
C_A — концентрация реагента, в мол/см³,
ρ — плотность вещества катализатора с учетом пористости в г/см³,
v — удельный объем пор в см³/г,
y — доля превращенного продукта,
F — скорость подачи реагента в молях, отнесенная к 1 см³ объема катализатора в сек.

В неактивном катализаторе молекулы реагента могут проникнуть глубоко внутрь поры, прежде чем они прореагируют, тогда как в случае активного катализатора реакция начинается сразу вблизи от входа в пору. Таким образом, в первом случае доступность поверхности для неактивного катализатора оказывается больше, чем для активного, причем собственную активность катализатора с учетом влияния структуры характеризует константа скорости данной реакции k_s, которая дается уравнением:

$$-\frac{dn}{dt} = k_s C_A^n ds, \tag{3}$$

где $\frac{dn}{dt}$ — число молей в см³, реагирующих в 1 сек. на поверхности ds в контакте с реагентом при концентрации C_A; n — порядок реакции.

Температурная зависимость k_s подчиняется уравнению Аррениуса и дает возможность, с учетом степени доступности, определения величины энергии активации.

Уравнение (1) может быть представлено так:

$$hthh = zk_v, \tag{4}$$

где $k_v = \frac{F}{C_A} \ln \frac{1}{1-y}$ представляет собой константу скорости реакции 1-го порядка, отнесенную к 1 объему катализатора (в сек.) и зависящую от свойств реагента, а величина $z = \frac{a^2}{18 D_k \rho v}$ является константой для данного катализатора при данной температуре, характеризующей его структуру. Параметр h определяется соотношением скоростей кинетики и диффузии

$$h = \frac{L}{\sqrt{r}} \sqrt{\frac{k_s}{D_k}}, \tag{5}$$

где L и r — длина и радиус пор в см.

Для больших значений величины h (при $h > 2$) величина f приближается к $\frac{1}{h}$. Параметр h можно рассматривать, как фактор диффузионного торможения, прямо пропорциональный длине пор и обратно пропорциональный их размерам. При увеличении лимитирующей роли диффузии степень доступности поверхности f уменьшается. Если с учетом уравнения (1) величину $hthh$ в уравнении (4) заменить равной ей $h^2 f$, то получим соотношение величин k_v и коэффициентов доступности и торможения f и h:

$$k_v z = h^2 f. \tag{6}$$

Из уравнения (1) можно видеть, что при постоянной температуре для данной реакции величина $hthh$ прямо пропорциональна величинам a^2 и обратно пропорциональна D_k и v. При $D_k v < 3 \cdot 10^{-3}$ величина f быстро падает и тем приобретает все более важное значение. В условиях, когда $D_k v > 3 \cdot 10^{-3}$, доступность поверхности уже превышает 95%, роль диффузионных факторов быстро снижается и реакция переходит в кинетическую область. Уравнение (1) и его следствия применимы только в определенном интервале значений $h > 0{,}3$, когда величина h пропорциональна соотношению $\sqrt{\frac{k_s}{D_k}}$, т. е. в условиях кинетики, осложненной диффузией. При очень больших значениях h реакция идет только на поверхности, и процесс приобретает чисто диффузионный характер. Собственная константа скорости реакции k_s может быть найдена из уравнения

$$k_s = \frac{9h^2 \bar{r} D_k}{a^2}. \tag{7}$$

Подставляя в выражение (6) значение h^2 из уравнения (7), получаем

$$k_v z = f \frac{k_s a^2}{D_k 9\bar{r}}, \tag{8}$$

откуда

$$\frac{k_v}{f} = k_s \frac{2v}{\bar{r}} \rho = k_s s_0 \rho \qquad (9)$$

или

$$k_v = k_s s_{дост} \rho = k_0 s_0 \rho, \qquad (10)$$

где $k_0 = \frac{k_v \cdot W}{S}$; s_0 — удельная поверхность катализатора в $см^2/г$; $s_{дост} = s_0 f$; $\rho = \frac{g}{W}$, где g — вес, а W — объем катализатора.

Следует отметить, что уравнение (1) не учитывает торможения реакции вследствие химических причин (например продуктами реакции и т. п.) и дает кинетические зависимости, определяемые только структурой катализаторов в области кинетики, осложненной диффузией.

Таблица 1

Структурные характеристики катализаторов

№ катализаторов	$s_0\ 10^{-4}$ $см^2/г$	$\bar{r}\ 10^8$ см	$v\ 10^8$ $см^3/г$	$D_k\ 10^3$ $см^2/сек$	$vD_k\ 10^3$
1	665	9,0	0,300	2,35	0,71
2	715	10,0	0,358	2,61	0,93
3	704	10,0	0,352	2,61	0,92
4	667	10,4	0,347	2,71	0,94
5	422	25,1	0,527	6,55	3,45
6	404	47,3	0,953	12,35	11,75
7	308	74,0	1,123	19,32	21,73

Таблица 2

Кинетические характеристики катализаторов

№ катализаторов	y	k_v	h	$h\,th\,h$	f	$s_{дост}\ 10^{-4}$ $см^2/г$	$\sqrt{\frac{k_s}{D_k}}\ 10^3$	$k_s\ 10^8$	$k_0\ 10^8$
1	0,840	0,242	1,49	1,34	0,60	400	6,66	10,50	6,3
2	0,800	0,213	1,15	0,94	0,715	512	5,45	7,78	5,6
3	0,733	0,174	1,02	0,77	0,77	542	4,85	6,12	4,8
4	0,767	0,192	1,05	0,82	0,75	497	5,0	6,76	5,1
5	0,603	0,125	0,40	0,14	0,95	399	3,0	5,96	5,7
6	0,493	0,09	0,108	0,031	0,99	400			
7	0,233	0,035	0,04	0,007	1,00	308			

Как видно из табл. 1 и 2, опыты 6 и 7 проходили в кинетической области при почти полной доступности катализатора.

ВЫВОДЫ

1. На примере реакции превращения циклогексена над алюмосиликатными катализаторами различной структуры показана применимость кинетического метода оценки активности катализаторов по величинам констант скоростей с учетом диффузионного торможения k_s.

2. Показано, что величина безразмерного параметра h является характеристикой степени диффузионного торможения, пропорциональной соотношению скоростей кинетики и диффузии.

3. Показано, что величина константы скорости реакции k_0 не зависит от поверхности.

4. Уравнение Уилера приведено к простой форме соотношения констант k_v, k_0 и k_s в зависимости от величины доступной поверхности, т. е. от физических свойств катализатора.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
10. VI 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, ЖФХ 13, № 2, 163 (1939).
2. E. W. Thiele, Ind. Eng. Chem. 31, № 7 (1939).
3. A. Wheeler, Advances in Catalysis 3, 250 (1951).
4. C. Wagner, Zt. Phys. Chem. A193, 1 (1943).
5. O. H. Hougen, K. M. Watson. Ind. Eng. Chem. 35, 535 (1943).
6. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, М. С. Борисова, ЖФХ 28, № 6, 1058 (1954).
7. C. Bokhoven, J. Hoogschagen, J. of Chem. Phys. 21, № 1, 159 (1953).

А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ и В. М. ВДОВИН

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА α-ЦИАНИЗОПРОПОКСИСИЛАНОВ

Кремнеорганические соединения, содержащие α-цианизопропокси группы у атома Si, представляют интерес вследствие стойкости этой группы к гидролизу [1]. Указанные соединения близки по свойствам к соединениям, содержащим высокоразветвленные алифатические радикалы, связанные с атомом Si не только через кислород, но и через NH и S [2]. Однако, в отличие от последних, как синтез, так и свойства α-цианизопропоксисиланов еще очень мало изучены.

Впервые соединения этого типа были получены из метилсиланхлоридов и ацетонциангидрина Фриш и Вольф [1], которые установили также их незначительную гидролизуемость и отсутствие запаха синильной кислоты.

Однако Ган [3], также синтезировавший подобные соединения из $SiCl_4$ и циангидринов ацетона и других кетонов, указывает на наличие при гидролизе этих веществ запаха HCN. В настоящей работе из ацетонциангидрина и алкил-(арил)н силанхлоридов по схеме 1 нами был получен ряд новых α-цианизопропоксисиланов, которые ни при гидролизе, ни при хранении не отщепляют HCN:

$$1.\quad R_nSiCl_{4-n} + (4-n-m)\,HOC(CH_3)_2CN \xrightarrow{\text{пиридин}}$$

$$\longrightarrow R_nSiCl_m\,[OC(CH_3)_2CN]_{4-n-m},$$

$$\text{где}\quad R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_6H_5,\ H,\ CH_2Cl,\ CHCl_2;\ n = 0 \div 3;\ m = 0 \div 2.$$

Обращает на себя внимание легкость образования из $SiCl_4$ и ацетонциангидрина $[NCC(CH_3)_2O]_4Si$ (выход 55,6%), в то время как синтез $[t\text{-}C_4H_9O]_4Si$ или $[t\text{-}C_4H_9NH]_4Si$ требует жестких условий проведения реакции [4,6]. Помимо α-цианизопропоксисиланов, в реакции 1 мы также выделили 3—5% вышекипящих соединений, которые на основании анализа и MR можно считать соответствующими дисилоксанами, образовавшимися за счет гидролиза связей Si — Cl водой, вероятно, отщепившейся от ацетонциангидрина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приводим описание синтеза двух соединений структур $R_2Si[OC(CH_3)_2CN]_2$ и $RCl_2Si[OC(CH_3)_2CN]$. В аналогичных условиях и пропорциях синтезировались другие подобные соединения, представленные в таблице. Соединение 9 (см. таблицу) синтезировалось в условиях и соотношениях соединения 3.

Этилдихлор α-цианизопропоксисилан $(C_2H_5)Cl_2Si[OC(CH_3)_2CN]$. К смеси, состоящей из 342 г $C_2H_5SiCl_3$ (2,1 мол.), 56 г пиридина и 500 мл бензола, при размешивании и охлаждении в течение 3 час. прилито 59 г ацетонциангидрина (0,7 мол). Через сутки соль пиридина отфильтрована и промыта дважды бензолом (по 100 мл). После отгонки бензола и $C_2H_5SiCl_3$ остаток перегнан под вакуумом. Получено 4 фракции:

Фр. I, т. кип. 30—76° (8 мм); 24 г
Фр. II, т. кип. 77—80° (9 мм); 84 г
Фр. III, т. кип. 89—138° (15 мм); 5 г
Фр. IV, т. кип. 138—143° (15 мм); 11 г

Фракции II и IV оказались веществами 6 и 7 соответственно (см. табл.).

Метилфенилди(α-цианизопропокси)силан $(CH_3)C_6H_5Si[OC(CH_3)_2CN]_2$. К смеси 80 г пиридина (1 мол.), 85 г ацетонциангидрина (1 мол.) и 150 мл бензола было добав-

Таблица

№	Формула вещества	Выход %	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная рефракция		Анализ Si в %	
						найдено	вычислено [5]	найдено	вычислено
1	$(CH_3)HSi[OC(CH_3)_2CN]_2$	72,2	108 (14 мм)	1,4130	0,9644	54,90	54,97	1320; 13,16	13,21
2	$(C_2H_5)_2Si[OC(CH_3)_2CN]_2$	60,3	141—2 (19 мм)	1,4270	0,9576	68,20	68,36	10,62; 10,98	11,03
3	$(C_6H_5)CH_3Si[OC(CH_3)_2CN]_2$	81	153—4 (4 мм)	1,4780	1,0327	79,05	79,16	9,91; 9,83	9,77
4	$(ClH_2C)CH_3Si[OC(CH_3)_2CN]_2$	77,5	114 (3 мм)	1,4380	1,0702	63,94	64,18	10,38; 10,01	10.75
5	$(Cl_2HC)CH_3Si[OC(CH_3)_2CN]_2$	40,8	139 (3 мм)	1,4462	1,1374	69,22	69,11	—	—
6	$(C_2H_5)Cl_2Si[OC(CH_3)_2CN]$	55,6	78 (9 мм)	1,4288	1,1211	48,76	48,58	13,39; 13,61	13,28
7	$(C_2H_5)ClSi[OC(CH_3)_2CN]_2$	11,8	139—140 (15 мм)	1,4320	0,9735		63,48	10,77; 10,72	10,76
8	$(C_6H_5)Cl_2Si[OC(CH_3)_2CN]$	82,2	116 (2 мм)	1,4995	1,1915	64,41	63,89	10,87; 10,75	10,78
9	*$[NCC(CH_3)_2O]_4Si$	55,8 т. пл.* 92—94° C без перекристаллизации						7,28; 7,44	7,68

* Литературные данные [3]; т. пл. 96°, выход 3,6%.

лено в течение 30 мин. при охлаждении и перемешивании 96 г (0,5 мол.) $CH_3(C_6H_5)SiCl_2$. Через сутки осадок отфильтрован и промыт свежим бензолом. Перегонкой под вакуумом получено 4 фракции:

Фр. I, т. кип. 20—149° (4 мм); 17 г
Фр. II, т. кип. 149—156° (4 мм); 115 г
Фр. III, т. кип. 155—200° (4 мм); 2 г
Фр. IV, т. кип. 200—203° (3 мм); 3,5 г

Фракция II является соединением 3 (см. табл.). Фракция IV имела n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 1,0645 и, вероятно, является $\left[CH_3C_6H_5(NC-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-O)Si\right]_2O$; найдено MR 113,30, вычислено MR 117,52.

Найдено %: Si 13,09; 13,22
$C_{12}H_{28}N_2Si_2O_3$. Вычислено %: Si 12,67

Аналогичные фракции были получены при синтезе соединения 2 с т. кип. 153—4°(5); n_D^{20} 1,4332; d_4^{20} 0,9734; найдено MR 95,23 для $[(C_2H_5)_2(NC-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-O)Si]_2O$; вычислено 95,42.

Найдено %: C 53,86; 53,80; H 8,85; 8,92; Si 14,80; 14,58
$C_{16}H_{32}N_2Si_2O_3$. Вычислено %: C 53,89; H 9,04; Si 15,71

При синтезе соединений 5: т. кип. 176—178° (1); n^{20} 1,4563; d_4^{20} 1,2052; найдено MR 98,91, вычислено 97,22; вероятно,

$$\left[(CCl_2HC)CH_3\left(NC-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-O\right)Si\right]_2O$$

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция ацетонциангидрина с этил, фенил, α-хлорметил и α,α-дихлорметилсиланхлоридами, а также с $(CH_3)HSiCl_2$ и $SiCl_4$.
2. Обнаружено отсутствие пространственных затруднений при синтезе $\left[NC-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-O\right]_4Si$ из $SiCl_4$ и ацетонциангидрина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.VIII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. K. C. Frisch, W. Wolf, J. Org. Chem. 657 (1953).
2. C. S. Moner, V. Bryan, G. W. Pedlow, Ind. Eng. Chem. 39, 1368 (1947); G. W. Pedlow, C. S. Miner, пат. 2566364 (1951); С. А. 46, 3068 (1952).
3. W. Hahn, Makromolekulare Chem. 11, № 1, 64 (1953).
4. H. Breederveld, H. J. Waterman, Research 6, 485 (1953); РЖХ, № 8, 23445 (1954). Recueil trav. chim., 73, № 11, 871 [1954], РЖХ, № 13, 26247 (1955).
5. R. L. Warrick, J. Am. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).
6. J. F. Hjde, J. W. Curry, J. Am. Chem. Soc. 77, 3140 (1955).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. А. ЩЁГОЛЕВА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 4. СИНТЕЗ ЭФИРОВ ДИАЛКИЛБОРНЫХ КИСЛОТ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛИТИЕВЫХ РЕАКТИВОВ

Известно несколько методов синтеза эфиров диалкилборных кислот, но все они имеют ограниченный круг применения. Так, эфиры диэтилборной кислоты получаются при действии альдегидов на триэтилбор [1], бутиловый эфир ди-н.бутилборной кислоты получается при окислении влажным воздухом три-н.бутилбора [2]. Способы эти не

были распространены на другие примеры. Более общим является метод, основанный на взаимодействии магнийалкилгалогенидов и бутил-этиленбората [3], при помощи которого получены с 45—47% выходами гликолевые эфиры ди-н. бутилборной и диизоамилборной кислот. Как и предыдущие методы, данный способ не позволяет, однако, получать эфиры смешанных диалкилборных кислот.

В отношении синтеза эфиров последнего типа перспективным является метод, основанный на применении литийорганических соединений. Одним из нас и Аронович [4] было найдено, что при действии литийорганических соединений на эфиры арилборных кислот гладко получаются эфиры диарил- и алкиларилборных кислот. В развитие этого пути синтеза борорганических соединений мы нашли, что действием литийалкилов на эфиры алкилборных кислот можно с хорошим выходом синтезировать эфиры диалкилборных кислот. Метод позволяет получать эфиры как симметричных, так и недоступных до сих пор смешанных диалкилборных кислот.

В данном сообщении описывается получение н.бутиловых эфиров ди-н.бутилборной и н.пропил-н.бутилборной кислот действием н.бутиллития или н.пропиллития на бутиловый эфир н.бутилборной кислоты:

$$n\text{-}C_4H_9B(O\ n\text{-}C_4H_9)_2 + RLi \rightarrow \begin{matrix} n\text{-}C_4H_9 \\ R \end{matrix}\!\!>B-O-n\text{-}C_4H_9$$

$$R = n\text{-}C_4H_9;\quad n\text{-}C_3H_7$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

н.Бутиловый эфир ди-н.бутилборной кислоты. К раствору н. бутиллития, полученному при 0° из 43 г (0,31 м) бромистого бутила, 4,17 г (0,6 м) лития и 225 мл эфира, прибавляют при перемешивании в течение часа при —70° раствор 53 г (0,25 м) дибутилового эфира н.бутилборной кислоты в 50 мл эфира. Реакционную массу перемешивают еще 4 часа при этой же температуре и оставляют на ночь. На другой день в реакционную смесь пропускают сухой хлористый водород до насыщения, отгоняют эфир и отфильтровывают осадок галоидных солей лития. Осадок промывают бензолом, отгоняют в вакууме растворители и бутиловый спирт, выпавший осадок вновь отфильтровывают. Полученную жидкость перегоняют с колонкой высотой 20 см. Получают 36,5 г эфира дибутилборной кислоты с т. кип. 122—124° (33 мм) и d_4^{20} 0,8077, что составляет 74,5% теорет.

Найдено %: B 5,62
$C_{12}H_{27}BO$. Вычислено %: B 5,46

По литературным данным, н.бутиловый эфир ди-н.бутилборной кислоты имеет т. кип. 120—121° (24 мм) [2].

н.Бутиловый эфир н.пропил-н.бутилборной кислоты. Реакцию между 0,25 м дибутилового эфира бутилборной кислоты и 0,25 м н. пропиллития проводили в условиях, описанных выше. Получено 26,4 г (57% теорет.) бутилового эфира н. пропил-н.бутилборной кислоты. Т. кип. 84—86° (10 мм), d_4^{20} 0,7888.

Найдено %: C 71,47; H 13,75; B 5,91
$C_{11}H_{25}BO$. Вычислено %: C 71,75; H 13,68; B 5,88

ВЫВОДЫ

При действии литийалкилов на эфиры алкилборных кислот образуются эфиры диалкилборных кислот.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert, H. Sönke, J. prakt. Chem. 147, 226 (1936).
2. J. Johnson, M. G. Van Campen, J. Am. Chem. Soc. 60, 121 (1938).
3. R. Leitzinger, J. Skoog, J. Am. Chem. Soc. 76, 4174 (1954).
4. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, Изв. АН СССР 1955, № 5, 946.

* Все операции проводились в атмосфере азота.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

ХРОНИКА

ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР ПО МИРНОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

2—5 июля 1955 г. после пленарного заседания сессии общего собрания Академии наук СССР по мирному использованию атомной энергии состоялась сессия Отделения химических наук АН СССР, посвященная этой же проблеме. Заседания сессии проходили в Большой аудитории химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова и привлекли внимание широкого круга советских ученых.

В работе сессии приняли участие также иностранные гости: из Норвегии — профессора Т. Падендрехт и Т. Сикеланд, из Швеции — проф. С. Классон, из Германской демократической республики — проф. Э. Лейбниц, из Голландии—проф. Я. Х. Де-Бур, из Чехословакии — проф. Я. Малый, из Югославии — профессоры Д. Грденич и П. Савич, из Индии — проф. Д. Шанкар, из Австрии — профессоры Э. Шмидт и Б. Карлик, из Румынии — проф. Хорна Холубей. Открывая первое заседание, председательствующий академик М. М. Дубинин представил собравшимся иностранных гостей, которых участники сессии тепло приветствовали.

Первый день работы сессии был посвящен вопросам радиационной химии. С докладом на тему «Действие ядерных излучений на высокополимерные вещества» выступил канд. хим. наук В. Л. Карпов (работа проводилась в соавторстве с акад. В. А. Каргиным, при участии Б. Н. Зверева, И. Я. Петрова и Н. А. Словохотовой). Докладчик отметил, что изучаемый вопрос представляет интерес в связи с применением пластмасс, резин и т.п. в условиях действия излучения полей высокой активности. Докладчик указал, что облучаемый материал при этом может претерпевать желаемые изменения свойств: например, имеет место переход в неплавкое, нерастворимое состояние («радиационная вулканизация»); появляется ненасыщенность, уменьшается молекулярный вес и т. д. Было отмечено также, что изучение подобных процессов может представить интерес для понимания действия ионизирующих излучений на биологические системы, такие как белки, полипептиды и т. п.

Результаты проведенных исследований показали, что при воздействии ядерных излучений наблюдается развитие трех основных типов процессов: деструкции, сшивания молекулярных цепей и глубокого распада с образованием газообразных продуктов, причем соотношение интенсивности этих процессов связано в первую очередь с химической природой полимера и его молекулярной структурой. Тип и энергия излучения играют гораздо меньшую роль: α-частицы, быстрые электроны и γ-излучение производят качественно одинаковые изменения в полимере данного типа.

С докладом на тему «Действие излучений на водные растворы неорганических солей» выступила доктор химических наук Н. А. Бах. Докладчик отметил, что не существует еще полной ясности относительно реакций окисления и восстановления, протекающих в водных растворах неорганических солей под действием ионизирующих излучений и их взаимного влияния. В результате взаимодействия первичных продуктов радиолиза воды между собой и с исходными компонентами системы — катионами, анионами и растворенными газами — появляются новые компоненты, которые, в свою очередь, вступают в радиационные, а также и нерадиационные реакции. Было рассмотрено радиационно-химическое поведение водных растворов солей железа, иодистого калия и нитрата натрия. Облучение проводилось в стеклянных приборах различных конструкций, позволявших исследовать превращения в системах как во время действия излучения, так и после прекращения облучения. В работе в основном было использовано рентгеновское излучение с жесткостью ~ 90 кв и мощностью дозы до 2000 рентген/сек. Исследовалась зависимость наблюдаемых эффектов от концентрации pH растворов и природы насыщающих газов в различных интервалах интегральных доз.

Доклад на тему «Сенсибилизация и подавление окислительно-восстановительных реакций при радиолизе» сделал кандидат химических наук М. А. Проскурнин (в соавторстве с В. Д. Ореховым и Е. В. Барелко). Он отметил, что при использовании энергии ядерного излучения для осуществления химических процессов очень важным является решение вопроса о выходах радиационно-химических реакций, которые будут наблюдаться в избранных условиях. Докладчик указал, что без четкого понимания механизма явлений сенсибилизации нужных реакций и подавления вредных

реакций нельзя надеяться на успех при разработке радиационно-химических процессов.

В докладе «О некоторых закономерностях механизма и кинетики простейших радиационно-химических реакций (Об образовании озона и окислении азота)» доктор химических наук С. Я. Пшежецкий отметил важность выявления отличительных особенностей радиационных реакций в сравнении с термическими и фотохимическими и установления их специфических закономерностей. Докладчик привел данные, относящиеся к двум реакциям с участием простых молекул. Исследовалось образование озона и окисление азота под действием γ-излучения Co^{60}, электронов с энергией 200—300 кэв и электронов с энергией в несколько сотен эв. Обе реакции изучались в газовой и жидкой фазах, причем в обоих случаях идут процессы передачи зарядов при столкновениях ионов с атомами и молекулами, процессы дезактивации возбужденных частиц, а также рекомбинации атомов и другие реакции в объеме и на стенке. Приведенные докладчиком данные указывают на вероятное непосредственное участие ионов в радиационных реакциях причем в случае возбужденных ионов роль их может быть весьма значительна.

Второй день работы сессии Отделения химических наук, проходивший под председательством акад. А. П. Виноградова, был посвящен вопросам действия частиц высоких энергий на ядра элементов.

Доклад о делительных ядерных реакциях на π^--мезонах и быстрых протонах сделал доктор физико-математических наук Н. А. Перфилов (соавторы Н. С. Иванова, О. В. Ложкин, В. И. Остроумов, В. П. Шамов).

Взаимодействие медленных π^--мезонов с ядрами конца периодической таблицы исследовалось методом толстослойных фотопластинок. Опыты были поставлены с ядрами U, Bi и W, отличающимися по заряду на 9 и 18 единиц. Этим же методом изучались делительные ядерные реакции на протонах с энергиями 460 и 660 Мэв.

Проведенные авторами многочисленные опыты позволили расширить представление о механизме делительных процессов и показали, что энергия возбуждения не переходит в кинетическую энергию осколков делящегося ядра. Анализ делительных случаев на уране показывает, что делящиеся ядра испускают примерно столько же заряженных частиц (а следовательно, столько же нейтронов), сколько они испустили бы в предположении, что вся энергия возбуждения снимается путем испарения нейтронов и заряженных частиц. Однако авторы считают, что полученное совпадение экспериментальных значений с вычисленными не является неоспоримым доказательством чисто эмиссионного деления, так как различные варианты теории испарения могут дать несколько различные значения для числа заряженных частиц. Анализ делительных случаев на висмуте показывает, что в результате предварительного процесса охлаждения возбужденное ядро испускает нейтроны и заряженные частицы в таком количестве, что параметр для деления Z^2/A возрастает до значения, при котором барьер для деления снижается до энергии связи нейтронов в остаточном ядре. Аналогичный анализ на вольфраме показал, что деление происходит с уровня, несколько превышающего уровень эмиссионного деления, но так же, как и в случае урана и висмута, после предварительного охлаждения путем эмиссии значительного числа нейтральных и заряженных частиц. Докладчик отметил, что для создания полной теории деления необходимы дальнейшие исследования деталей делительных процессов.

Доктор физико-математических наук В. Н. Баранов (в соавторстве с академиком А. П. Виноградовым, членом-корр. АН СССР И. П. Алимариным, А. К. Лаврухиной, Т. В. Барановой, Ф. И. Павлоцкой, А. А. Брагиной и Ю. В. Яковлевым) доложил о радиохимическом исследовании деления висмута, тория и урана под действием протонов с энергией 480 Мэв. Основной задачей было выяснение закономерности распределения выхода различных продуктов деления в зависимости от природы и энергии бомбардирующих частиц, а также поиски новых изотопов, получающихся при бомбардировке протонами высокой энергии. Исследование позволило установить общую картину протекающих ядерных процессов. Найдено образование ядер легких элементов, деление и расщепление ядер. Было показано симметричное расщепление выходов осколков по их массовым числам с одним широким максимумом и отмечено, что характерные особенности деления тория и урана под действием частиц различной энергии полностью совпадают. Эти особенности распространяются на деление ядер других тяжелых элементов. Отмечается, что делению висмута предшествует в среднем вылет 2 протонов и 16 нейтронов, что свидетельствует об эмиссионном характере этого процесса.

Кандидат химических наук В. Н. Мехедов (в соавторстве с Б. В. Курчатовым, М. Я. Кузнецовой и Л. Н. Курчатовой) сообщил об исследовании радиохимическими методами деления вольфрама дейтронами с энергией 280 Мэв. Для опытов был специально очищен препарат трехокиси вольфрама. Приготовленный образец облучался в пучке дейтронов в течение 1 часа. После облучения выделялись различные радиоактивные изотопы на соответствующих носителях. Всего было выделено и изучено 28 радиоактивных изотопов, в основном в области $Z = 33—52$. Выделялись также кальций, никель, сурьма и цезий. Однако малые активности образцов не позволили уверенно идентифицировать образующиеся изотопы.

Из энергетических соображений очевидно, что при энергии дейтронов 280 Мэв механизм испарения не может привести к образованию найденных изотопов, отли-

чающихся от вольфрама на 40 и более массовых единиц. Поэтому полученные продукты следует рассматривать как результат деления ядер вольфрама. Сечения образования отдельных изотопов в области максимума выхода составляют около 10^{-28} см² и не противоречат полному сечению деления вольфрама ($\sigma = 1{,}1 \cdot 10^{-27}$ см²).

Доктор химических наук Б. В. Эршлер (соавторы Г. М. Кукавадзе, М. П. Аникина, Л. Л. Гольдин) доложил о выходах различных изотопов неодима и церия при делении U^{233}. Как сообщил докладчик, образец U^{233} длительное время облучался в ядерном реакторе. После облучения и полугодовой выдержки образец вместе с платиновой оболочкой был растворен в царской водке. Редкие земли, выделенные на иттриевом носителе подвергались масс-спектрометрическому анализу. Выходы составили (в %): Ce^{140} — $(5{,}6 \pm 0{,}17)$; Ce^{142} — $(5{,}6 \pm 0{,}17)$; Nd^{143} — $(5{,}15 \pm 0{,}3)$; Nd^{144} — $(3{,}37 \pm 0{,}3)$; Nd^{145} — $(3{,}00 \pm 0{,}2)$; Nd^{146} — $(2{,}34 \pm 0{,}15)$; Nd^{148} — $(1{,}15 \pm 0{,}10)$; Nd^{150} — $(0{,}51 \pm 0{,}04)$%.

Кандидат химических наук А. К. Лаврухина (в соавторстве с акад. А. П. Виноградовым, чл.-корр. АН СССР И. П. Алимариным, В. И. Барановым, Т. В. Барановой и Ф. И. Павлоцкой) доложила о радиохимическом исследовании процессов расщепления ядер меди и висмута под действием частиц высоких энергий. Целью исследования было установление основных особенностей процесса расщепления легких и тяжелых ядер, изучение влияния природы и энергии бомбардирующих частиц на характер этого процесса. Характер спектров образующихся радиоактивных ядер позволил установить большое разнообразие ядерных процессов, протекающих при бомбардировке меди и висмута протонами с энергией 480 Мэв: вылет легких ядер, деление и расщепление ядер, вторичные реакции, приводящие к увеличению порядкового номера исходного ядра. Применение метода экстраполяции и интерполяции для определения выхода короткоживущих и стабильных ядер позволило описать полную картину выходов продуктов расщепления ядер меди под действием протонов с энергией 680 Мэв, определить полное сечение процесса расщепления, установить область ядер с максимальным выходом и оценить вклад стабильных изотопов в общее число образующихся при расщеплении меди изотопов.

Доктор химических наук А. Н. Мурин (совместная работа с Б. К. Преображенским, И. А. Ютландиным и М. А. Якимовым) доложил о реакциях глубокого отщепления и деления на сложных ядрах (Cu, La, Bi) под действием протонов с энергией 480 и 660 Мэв. Как сообщил докладчик, мишени, представляющие собой химически чистые препараты названных элементов или их окислов, облучались протонами во внутреннем пучке синхроциклотрона Института ядерных проблем АН СССР. Продукты реакции выделялись на инертных носителях обычными методами. Во всех случаях авторами было установлено, что основная масса продуктов реакции образуется за счет реакции глубокого отщепления, т. е. процесса каскадного выбивания нуклонов из ядер мишени и последующего испарения протонов, нейтронов и α-частиц. В процессе испарения из возбужденных ядер нейтроны доминируют над заряженными частицами.

Определение выходов продуктов реакции глубокого отщепления позволило авторам дать приближенную оценку средней энергии возбуждения промежуточных ядер, образующихся в результате каскадно-ядерного процесса и испускающих в дальнейшем нуклоны и α-частицы испарения. Для висмута средняя энергия возбуждения оказалась при этом порядка 90 Мэв. Докладчик отмечает, что продукты реакции, сравнительно далеко отстоящие по Z и A от облучаемого ядра (такие, как кальций, в случае облучения меди) образуются, видимо, по механизму, отличному от механизма образования близких к мишени продуктов. Выходы Co^{5} из Cu^{3} (Cu^{63} $(p; 3p, 5n)$ Co^{5}) и Co^{58} из Cu^{5}($Cu^{5}$$(p; 3p, 5n)$ Co^{5}), а также Mn^{5} из Cu^{5} и Mn^{52} из Cu^{63} весьма близки, в то время как выходы Ca^{47} (Cu^{5} $(p; 4\alpha, 2p, n)$ Ca^{7}) и Ca^{45} (Cu^{63} $(p; 4\alpha, 2p, n)$ Ca^{45} резко различны. Проведенными опытами впервые были обнаружены радиоизотопы Ce^{134} ($T = 2{,}2$ дня) и Cs^{128} ($T = 2{,}5$ мин.).

Кандидат химических наук Б. В. Курчатов (в соавторстве с В. Н. Мехедовым, Н. И. Борисовой, М. Я. Кузнецовой, Л. Н. Курчатовой и Л. В. Чистяковым) представил доклад на тему «Радиохимическое исследование продуктов расщепления серебра частицами высоких энергий», в котором излагаются результаты изучения ядерных реакций, протекающих при облучении серебра α-частицами с энергией 550 Мэв, дейтронами с энергией 280 Мэв и протонами с энергией 480 Мэв. Применявшееся металлическое серебро было высокой степени чистоты. Как сообщил докладчик, авторы обнаружили около 70 продуктов расщепления серебра. Были определены и исследованы следующие ранее неизвестные изотопы: Cd^{105}, Cd^{10}, Ag^{103}, Mo^{90}, Sr^{83}, Sr^{82}, Rb^{82}.

Последний день работы сессии (председатель акад. Н. Н. Черняев) был посвящен вопросу применения изотопов для химических исследований.

Член-корр. АН СССР А. И. Бродский свой обзорный доклад посвятил исследованию строения и реакционной способности химических соединений при помощи изотопов. Он подчеркнул, что изучение изотопного обмена дает прямые сведения о подвижности атомов в молекулах и зависимости подвижности от строения, а также позволяет ближе, чем какими-либо другими способами, подойти к решению важнейшей для теоретической химии проблемы зависимости реакционной способности и путей реакций от химического строения. Докладчик напомнил о высказанном им еще в 1949 г. предположении, что особенности обмена в разных связях X—H зависят от состоя-

ния электронных оболочек около реакционного центра, каким здесь является атом X. В дальнейшем А. И. Бродский развил эти представления и подтвердил их экспериментально. Если около атома X имеется свободная (неподеленная) электронная пара, то дейтерий присоединяется к ней с одновременным отрывом протона от другой пары. Обмен этого типа идет неизмеримо быстро, независимо от особенностей строения молекул, протолитических свойств среды или катализаторов. Если около атома X нет свободной пары, то дейтрон может присоединяться лишь к паре, первоначально занятой протоном. Этот процесс по сравнению с приведенными выше требует сравнительно большой энергии активации и обмен протекает лишь в благоприятных условиях, создаваемых либо заместителями, влияющими на распределение электронной плотности около атома X и на прочность связи X — H, либо сильными кислотными или основными донорами или катализаторами. Общепринято считать, что этот обмен идет через электролитическую диссоциацию, примером его может служить водородный обмен в связях C—H органических соединений. Проведенные исследования позволили докладчику с достаточной уверенностью заключить об отсутствии таутомерии у H_3PO_3, фосфитов и гипофосфитов и о наличии ее в H_3PO_2, которая является до сих пор единственным доказанным случаем таутомерии у неорганических соединений. При помощи радиоактивной серы было подтверждено предположение А. Е. Арбузова о необразимости перегруппировки диэтилсульфита в этиловый эфир, алкилсульфоновой кислоты.

Касаясь вопроса о подвижности водорода и водородного обмена в органических соединениях, докладчик рассмотрел механизмы реакций — ионизационный и электрофильный, а также обмен путем образования нуклеофильного четверного комплекса со смещением электронов на водород (дейтерий) или с молекулярным переносом гидридных ионов.

В докладе были приведены также данные о работах А. Н. Несмеянова с сотрудниками и других о влиянии σ-π-сопряжения и взаимной ориентации связей на реакционную способность водорода в органических соединениях.

Докладчик осветил вопросы о зависимости обмена кислорода от строения молекул, о механизме обмена галоидов, а также о строении некоторых сложных неорганических молекул и другие.

Член-корр. АН СССР А. А. Гринберг посвятил свой обзорный доклад вопросу исследования строения и превращений комплексных соединений методом меченых атомов. Докладчик привел важнейшие выводы из работ отечественных и зарубежных исследователей по этой проблеме. Он отметил, что прочность комплексных соединений (характеризующаяся величиной константы нестойкости) отнюдь не всегда определяет скорость обмена. Так, например, изученные производные двухвалентной платины, наиболее стабильные в смысле вторичной диссоциации, оказались в кинетическом отношении наиболее лабильными. Дальнейшие исследования, проведенные докладчиком и его сотрудниками, показали, что найденная для производных двухвалентной платины зависимость скорости обмена от природы аниона в основном распространяется и на производные четырехвалентной платины. Докладчик приводит новейшие опыты по изучению скорости изотопного обмена в палладиевых системах. При этом был обнаружен столь быстрый обмен, что изучение кинетики обычными методами было невозможно. Наоборот, в иридиевой системе при концентрации порядка 10^{-3}—10^{-2} моля обнаружено практическое отсутствие обмена. Докладчик привел данные из новейших работ Я. А. Фиалкова и сотрудников об обмене SO_4^{--} — между внешней и внутренней сферами в зеленых хромосульфатных комплексах, а также В. И. Спицына и сотр. по исследованию изо- и гетерополикислот.

Доктор химических наук Г. П. Миклухин доложил о подвижности серы в связях с углеродом и механизме действия ускорителей вулканизации каучука. Докладчик приходит к выводу, что в большинстве случаев соединения, обладающие более подвижными атомами серы, являются в то же время и более эффективными ускорителями вулканизации. Так, в присутствии этилксантогената калия вулканизация каучука протекает при комнатной температуре, дитиокарбаматы являются ускорителями вулканизации в мягких условиях, каптакс-типичный ускоритель горячей вулканизации и т. д. Кроме того, докладчик подчеркнул значение исследований обменных реакций серы в органических соединениях для выяснения ряда вопросов химии серы, в частности для установления взаимного влияния атомов и влияния σ-π-сопряжения на подвижность и реакционную способность серы в различных соединениях.

В тесной связи с предыдущим был доклад канд. хим. наук Е. Н. Гурьяновой (соавторы В.К. Васильева и Л.С. Кузина) «Об обмене серы в полисульфидах и некоторых ускорителях вулканизации».

Сообщение об органических соосадителях в аналитической химии сделал доктор химических наук В. И. Кузнецов. Докладчик отметил, что эти соосадители, подобно неорганическим, способны осаждать микроколичества элементов из чрезвычайно разбавленных растворов последних, количественно выделяя, например, 10^{-6} г элемента из объема в несколько литров. При этом органические соосадители обладают рядом особенностей: из осадков их можно удалять простым сжиганием, они почти не обладают склонностью адсорбировать неорганические ионы и обладают высокой избирательностью действия, ассортимент их практически не ограничен и пр.

Докладчик рассмотрел соосаждение элементов в виде нормальных солей, в виде комплексных и внутрикомплексных соединений, образующихся при действии органических реагентов, и некоторые другие случаи.

В. И. Кузнецов подчеркнул, что изучение теории и разработка практики применения органических соосадителей невозможны без использования радиоактивных индикаторов. Он отметил, что эта новая группа органических реагентов будет полезна для целей усовершенствования методов выделения и очистки самих радиоактивных индикаторов.

Последним на сессии выступил член-корр. АН СССР С. Т. Конобеевский с докладом о диаграммах состояния некоторых систем на основе плутония. Он сообщил о разработанных им способах приготовления однородных сплавов, методах металлографического, рентгеноструктурного, термического и дилатометрического изучения металлического плутония и его сплавов на образцах весом от десятка микрограммов до десятков и сотен миллиграммов. При помощи этих методов было проведено изучение диаграмм состояния плутония с рядом металлов, позволившее установить некоторые закономерности свойств сплавов плутония с другими элементами.

В прениях по докладам выступили: член-корр. АН БССР А. М. Жирмунский, член-корр. АН СССР И. А. Казарновский, проф. П. И. Долин, проф. Б. А. Догадкин, чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинский, акад. А. Н. Фрумкин, чл.-корр. АН СССР В. И. Спицын, чл.-корр АН. СССР И. П. Алимарин, акад. А. П. Виноградов и др.

Академик М. М. Дубинин в заключительном слове подвел итоги трехдневных заседаний сессии по трем основным разделам программы и отметил некоторые ее особенности. Он указал, что впервые были заслушаны и подвергнуты обсуждению на сессии Отделения ряд важных проблем химической науки. К сожалению, отметил М. М. Дубинин, ограниченный объем программы не позволил вместить всех заявленных докладов, в связи с чем имеются основания для систематической постановки на сессиях Отделения докладов по вопросам использования атомной энергии как в чисто химических исследованиях, так и в технологических процессах.

Академик М. М. Дубинин отметил интерес, проявленный к сессии иностранными гостями, которые систематически посещали все заседания. Советские ученые, сказал М. М. Дубинин,— были рады поделиться результатами своих исследований по мирному использованию атомной энергии и будут приветствовать дальнейшее развитие научного контакта между советскими и иностранными учеными по всем направлениям научной деятельности Отделения. Наиболее эффективной формой такого контакта является взаимное посещение научных учреждений и участие в совместных научных заседаниях. Об интересе советской химической общественности к заседаниям этой сессии, сказал в заключение академик М. М. Дубинин, лучше всего говорили переполненные аудитории и большая активность участников сессии.

Отметив существенные научные итоги сессии Отделения химических наук АН СССР по мирному использованию атомной энергии, академик М. М. Дубинин поблагодарил всех докладчиков за большой труд по подготовке докладов и выразил признательность многочисленным участникам сессии, которые своими вопросами и выступлениями способствовали успеху ее работы.

Все зачитанные на сессии Отделения химических наук АН СССР доклады в полном объеме напечатаны в сборнике «Сессия Академии наук СССР по мирному использованию атомной энергии 1—5 июля 1955 г.— заседания Отделения химических наук». Москва, 1955 г.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

СОДЕРЖАНИЕ за 1955 г.

№ 1

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 2

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

№ 3

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

№ 4

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 5

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

№ 6

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 6

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОДЕРЖАНИЕ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 см с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа — 16 стр на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журнала должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

Нельзя ссылаться на неопубликованные работы.

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отд. листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 50 оттисков своей работы.

Подписано к печати 6.XII 1955 г. Т-10218 Формат бумаги $70 \times 108^{1}/_{16}$
Бум. л. 6 Печ. л. 16,44 + 1 вклейка Уч.-изд. л. 17,4 Тираж 4100 экз. Зак. 1825

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10



5

Цена 16 руб.